



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 101 64 354 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:

H 01 B 1/02

DE 101 64 354 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 101 64 354.3
⑯ ⑯ Anmeldetag: 28. 12. 2001
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 22. 8. 2002

⑯ Unionspriorität:

00-400209 28. 12. 2000 JP
01-358316 22. 11. 2001 JP

⑯ Anmelder:

Denso Corp., Kariya, Aichi, JP

⑯ Vertreter:

Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336
München

⑯ Erfinder:

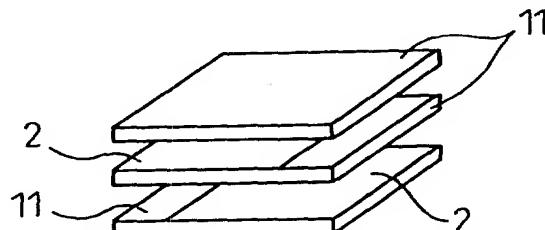
Shindo, Hitoshi, Nishio, Aichi, JP; Yasuda, Eturo,
Nishio, Aichi, JP; Sumiya, Atsuhiko, Nishio, Aichi,
JP; Yamamoto, Takashi, Kariya, Aichi, JP; Nagaya,
Toshiatu, Kariya, Aichi, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ ⑯ Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, ein Herstellungsverfahren und ein Elektrodenpastenmaterial

⑯ ⑯ Diese Erfindung bezieht sich auf eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, die ein Elektrodenmaterial, wie etwa Cu, an ein keramisches Material unter Verwendung eines wirtschaftlichen Nicht-Edelmetallmaterials wie etwa Cu ausreichend binden kann, und vollständig die Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht ausnützt, ein Herstellungsverfahren dafür und ein Elektrodenpastenmaterial.

In einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise 1, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten 11 und Elektrodenschichten 2 und innigen Verbacken des geschichteten Produkts, wobei die Elektrodenschicht 2 hauptsächlich aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur besteht, als jene der keramischen Materialien, welche die keramische Schicht 11 bilden. Eine Absonderung der Materialien, einschließlich des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, tritt an einem zwischen die nebeneinanderliegenden positiven und negativen Elektrodenschichten eingefügten Abschnitt in der dielektrischen keramischen Schicht 11 nicht auf.



DE 101 64 354 A 1

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, wie etwa ein Kondensator in Schichtbauweise, ein piezoelektrisches Stellglied in Schichtbauweise usw., ein Herstellungsverfahren und ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung einer Elektrodenschicht auf der dielektrischen Vorrichtung.

10

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten mit verschiedenen dielektrischen Eigenschaften und Elektrodenschichten, wurde in der Vergangenheit vielfältig verwendet. Bekannte Elektrodenmaterialien zur Herstellung dieser Elektrodenschichten beinhalteten Pt, Pd, Ag, Ni, Cu, ihre Mischungen und Legierungen.

15

[0003] Die Probleme, die bei der Herstellung der Elektroden auftreten, sind von Elektrodenmaterial zu Elektrodenmaterial verschieden. Silber (Ag) hat zum Beispiel eine hohe dielektrische Beständigkeit und ist relativ wirtschaftlich. Jedoch hat Ag einen niedrigen Schmelzpunkt von 980°C und neigt zur Migration und weist daher eine geringe Verlässlichkeit auf.

20

[0004] Im Gegensatz dazu ist Palladium (Pd) teuer, hat aber einen hohen Schmelzpunkt. Pd wurde daher in der Form eines Ag-Pd-Metallmaterials verwendet, um die Migration zu unterdrücken, und um den Schmelzpunkt des Elektrodenmaterials zu erhöhen (mit Bezugnahme auf die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-304043).

25

[0005] Die Zugabe von Pd kann die Migration unterdrücken, aber die Verbindung zwischen dem Elektrodenmaterial und einem keramischen Material ist nicht ausreichend. Verschiedene Maßnahmen wurden ergriffen, wie in den ungeprüften japanischen Patentveröffentlichungen (Kokai) Nr. 5-304043 und 8-255509 beschrieben, um mit diesem Problem fertig zu werden.

30

[0006] Nickel (Ni) weist solche Probleme, wie das Auftreten von Rissbildung und Verformung und sogenanntes "islanding" der Elektrode aufgrund des Überhitzen der Elektrode (schnelles Sintern von Ni bei einer Temperatur über 1.000°C) auf. Um mit diesen Problemen fertig zu werden, schlägt die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-55077 vor, Ni und NiO zu mischen, und die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 6-290985 schlägt vor, ein Oxid eines seltenen Erdelements hinzuzufügen.

35

[0007] Von den Technologien des Standes der Technik zielt die Technologie, die Ag verwendet darauf ab, die Probleme zu lösen, die vom Ag herühren und die Technologie des Standes der Technik, die Ni verwendet, zielt darauf ab, das Problem der Überhitzung des Ni zu lösen, das dem Ni eigen ist. Jedoch sind diese Materialien teuer und solange diese Materialien verwendet werden, wird es schwierig sein, die Anforderung der Senkung der Herstellungskosten der vielfältig verwendeten, dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zu befriedigen.

40

[0008] Auf der anderen Seite könnte Kupfer (Cu) ein vielversprechendes Material unter den Nicht-Edelmetallen, als ein wirtschaftliches Elektrodenmaterial, sein. Im Zusammenhang mit Cu-haltigen Pastenmaterialien oder Elektroden ist eine Technologie bekannt, welche das Auftreten von Rissbildung, welche aus der Oxidationsausdehnung von Cu resultiert, durch Mischen von Cu und Cu₂O in einem geeigneten Verhältnis (ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-283274) unterdrückt. Ferner ist ebenfalls ein Verfahren bekannt, welches einen Komplex durch Verwendung einer organischen Phosphorverbindung eines Metallions (Cu) bildet und den Komplex backt, um das Sintern der Keramiken zu unterstützen und die Filmstärke gleichmäßig zu erzeugen (ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-242724), und ferner ein Verfahren, welches das Auftreten von Verziehen und Rissbildung der Vorrichtung durch Begrenzen des Cu-Gehaltes auf 40 bis 70 Masseprozent zur Verringerung der Beschichtungsstärke (ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-234414) unterdrückt.

45

[0009] Noch eine weitere bekannte Technologie verwendet ein Pastenmaterial, welches 40 bis 60 Masseprozent Cu-Pulver enthält, welches einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,5 bis 2 µm und eine Partikelgrößenverteilung von 0,3 bis 4 µm hat, wobei das Pastenmaterial zu einer Filmstärke von 1 bis 3 µm gebacken wird, um so (1) das Auftreten von Fehlstellen zwischen der Vorrichtung und der Elektrode und innerhalb der Elektrode zu unterdrücken, (2) das Auftreten des Bruchs der Elektrode aufgrund des Verziehens von inneren und äußeren Elektroden zu unterdrücken, (3) eine Verformung eines keramischen Bestandteiles selbst zu verhindern und (4) einen Unterkontakt zwischen der inneren Elektrode und der äußeren Elektrode zu verhindern (ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 5-190375). Die Verfahren und Ziele der Verwendung von Cu-Elektroden sind sehr verschiedenartig.

50

[0010] Ein Verweis zum Stand der Technik, der sich auf die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit des Cu-haltigen Elektrodenmaterials bezieht, ist die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (Kokai) Nr. 7-230714.

55

[0011] Die in diesem Verweis beschriebene Technologie unterdrückt die Oxidation des Kupferpulvers auf der Grundlage des Prinzips, dass wenn ein metallisches Borid untergemischt wird, Bor bevorzugt gegenüber dem Kupferpulver oxidiert wird.

60

[0012] Im Gegensatz dazu, verhindert die vorliegende Erfindung, die später erläutert werden wird, nicht die Oxidation des Cu-Elektrodenabschnitts.

65

[0013] Um ein geschichtetes Produkt zwischen den keramischen Materialien zu erhalten, insbesondere PZT-Typ Materialien, welche im Allgemeinen eine Perovskitestruktur vom Pb(Zr,Ti)O₃-Typ haben während ein Grenzabschnitt in einem befriedigenden Zustand verbleibt, ist es bevorzugt, gleichzeitig die Schichten des PZT-Typ Materials und das Cu-Elektrodenmaterial zu backen. Jedoch wird das PZT-Typ Material, da es ein Oxid ist, bevorzugt in einer oxidierenden Atmosphäre gebacken, während zum Beispiel das Cu-Elektrodenmaterial bevorzugt in einer reduzierenden Atmosphäre gebacken wird, da das Cu-Elektrodenmaterial eine hohe Leitfähigkeit benötigt.

DE 101 64 354 A 1

[0014] Die Einstellung der Backatmosphäre, dass sie gleichzeitig die Anforderungen für das PZT-Typ Material und für das Cu-Elektrodenmaterial befriedigt, ist nicht unmöglich. Selbst wenn eine derartige Einstellung der Atmosphäre verwirklicht wird, bleibt dennoch das Problem ungelöst, ob oder ob nicht durch die atmosphärische Bedingung die Leistungsfähigkeit des Schichtprodukts ausreichend ausgenützt werden kann. Wenn zum Beispiel die atmosphärischen Bedingung derartig ist, dass das Cu-Elektrodenmaterial ausreichend reduziert werden kann, wird das PZT-Typ Material vermutlich zu einem bestimmten Maße ebenfalls reduziert. Unnötig zu erwähnen, dass die Leistungsfähigkeit des PZT sinkt, wenn das PZT-Typ Material reduziert wird. 5

[0015] Die Bedingung, die eine ausreichende Reduktion des Cu-Elektrodenmaterials ermöglicht, kann wohl die Bedingung sein, die ebenfalls ermöglicht, das PZT eine ausreichende Leistungsfähigkeit aufweist. Wenn der Abfall der Leistungsfähigkeit auf den sekundären Faktor begrenzt werden, so dass zum Beispiel die Verbindung ausreichend erhalten werden kann, resultiert ein Abfall der Leistungsfähigkeit aus der teilweisen Reduktion. 10

[0016] Mit anderen Worten, gemäß der Technologie des Standes der Technik, verschlechtert Reduktion teilweise die piezoelektrischen Eigenschaften, teilweise Kontraktion (Ausdehnung) führt zum Auftreten der Schichtablösung und der Krümmung und einem drastischen Abfall der Leistungsfähigkeit. Im Gegensatz dazu, gemäß der vorliegenden Erfindung, ist der einzige Fehler der Abfall der Leistungsfähigkeit durch teilweise Reduktion. Die Leistungsfähigkeit von PZT kann durch stufenweise Abschwächung der Reduktionsbedingungen während des Verfahrens verbessert werden, obgleich das Cu-Material ausreichend einmal reduziert wird, um so den Grad der Reduktion von PZT abzuschwächen. 15

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Angesichts der Probleme des vorher beschriebenen Standes der Technik, ist die vorliegende Erfindung darauf ausgerichtet, eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, die ein Elektrodenmaterial, wie etwa Cu, an ein keramisches Material unter Verwendung eines wirtschaftlichen Nicht-Edelmetallmaterials, wie etwa Cu, ausreichend bindet, und die Eigenschaften einer dielektrischen keramischen Schicht völlig ausgenützt werden, ein Herstellungsverfahren dafür und ein Elektrodenpastenmaterial zur Verfügung zu stellen. 20

[0018] Gemäß eines ersten Gesichtspunktes der vorliegenden Erfindung, wird eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektroden-schichten, zur Verfügung gestellt, wobei die Elektrodenschicht hauptsächlich aus einem elektrischleitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie bei der Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene von keramischen Materialien, welche die keramische Schicht bilden, hergestellt ist, und eine Absonderung der Materialien einschließlich des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials an einem zwischen die nebeneinanderliegenden positiven und negativen Elektrodenschichten eingefassten Abschnitt in der dielektrischen keramischen Schicht nicht auftritt. 25

[0019] Der Begriff "zwischen die nebeneinanderliegenden positiven und negativen Elektrodenschichten eingefügter Abschnitt in der dielektrischen keramischen Schicht" stellt die Region dar, die zwischen die überlappenden Abschnitte eingefügt ist, wenn die positive Elektrodenschicht und die negative Elektrodenschicht in der Aufschichtrichtung betrachtet werden. Falls die positive oder negative Elektrodenschicht einen Abschnitt hat, der aufgrund seiner Unstetigkeit nicht als Elektrode wirken kann, korrespondiert ein Abschnitt des dielektrischen Abschnitts gegenüber dem früheren Abschnitt nicht mit dem zwischen die vorher beschriebenen Elektroden eingefassten Abschnitt. 30

[0020] Der Begriff "Absonderung" des Materials, einschließlich des vorher beschriebenen, elektrischleitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, beschreibt den Zustand, in dem das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial mit einer Intensität von wenigstens 60% nicht innerhalb der dielektrischen Schicht mit Bezug auf die Intensität des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetalls in der Elektrodenschicht nachgewiesen wird, wenn eine Komponentenanalyse für die Elektrodenschicht bzw. die dielektrische Schicht durch EPMA durchgeführt wird. Die in diesem Fall nachgewiesene Substanz ist nicht besonders auf das Metall begrenzt (einschließlich des Falles in dem die Substanz als der Elementarbestandteil nachgewiesen wird). Der Begriff "Intensität" stellt die Nachweisintensität durch einen elektronischen Mikro-Proben Analysator (electronic probe micro-analyzer; EPMA) dar, und der Begriff "Intensität von wenigstens 60%" kann gut zu einem Intensitätsverhältnis bei den folgenden Gerätebedingungen korrespondieren: 35

Nachbeschleunigungsspannung: 20 kV

Probenstromstärke: 1×10^7 A

50

Probendurchmesser: 1 μ m

Verweilzeit (ms): 20 ms

Interwall (μ m): 0,58 μ m \times 0,58 μ m (korrespondierend zu 700x)

Anzahl der Pixel: 256 \times 256 Pixel (korrespondierend zu 700x)

55

[0021] Als Nächstes wird die Funktion und die Wirkung der vorliegenden Erfindung erläutert.

[0022] In der erfindungsgemäßen dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise ist die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetall, mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials, als ihrem Hauptbestandteil hergestellt.

[0023] Es ist in der vorliegenden Erfindung bemerkenswert, dass eine Absonderung des Materials einschließlich des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetalls innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht, das ein Problem wird, wenn wenigstens ein Teil des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials oxidiert wird, oder während eines Verfahrens, in welchem eine Temperatur höher wird als der eutektische Punkt eines Oxis des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und eines Teils des keramischen Materials, sowie, wenn Oxidation des leitfähigen Nicht-Edelmetalls zeitweise in einem Backverfahren auftritt, nicht auftritt. 60

[0024] Folglich kann, selbst wenn die Atmosphäre zur Zeit des Backens, die sowohl die Bedingungen des keramischen Materials als auch des leitfähigen Nicht-Edelmetalls erfüllt, ein wenig in Richtung der Oxidationsseite im Vergleich zu den Bedingungen des Standes der Technik, um eine zeitweise oxidierende Atmosphäre zu ermöglichen, eingestellt wird, eine Absonderung aufgrund der Oxidation des Elektrodenmaterial nicht auftreten, die Reduktion des keramischen Mate- 65

DE 101 64 354 A 1

rials unterdrückt werden und der Abfall der Leistungsfähigkeit der dielektrischen keramischen Schicht kann verhindert werden. Die Absonderung des Elektrodenmaterials tritt, wenn gewöhnliche Elektrodenmaterialien verwendet werden, innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht auf, und das Auftreten des Abfalls der Merkmale der dielektrischen keramischen Schicht und ihre Risse werden zum Problem, weil das Elektrodenmaterial nicht die ursprünglichen Merkmale hat.

5 [0025] Die Metalle, welche elektrische Leitfähigkeit selbst dann sicherstellen können wenn sie oxidiert werden, können als das vorher beschriebene, die Elektrodenschicht bildende, elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial verwendet werden. Auf diese Weise kann die Leistungsfähigkeit der Elektrode selbst sichergestellt werden.

10 [0026] Deswegen kann die vorliegende Erfindung eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung stellen, welche die Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht unter Verwendung eines wirtschaftlichen Nicht-Edelmetalls für die Elektrode ausnützen kann.

15 [0027] Wenigstens ein Teil des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials kann gemäß eines zweiten Gesichtspunktes der vorliegenden Erfindung oxidiert werden. In diesem Fall können die vorher beschriebenen hervorragenden Funktionen und Wirkungen auch erreicht werden.

20 [0028] Gemäß eines dritten Gesichtspunktes der Erfindung wird eine Verbindungsschicht, hergestellt aus einem Material, welches die dielektrischen Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht erhält, bevorzugt zwischen der dielektrischen Schicht und der Elektrodenschicht eingefügt. Hierbei stellt das Material zur Erhaltung der dielektrischen Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht, obwohl es keine gleichwertigen Merkmale zu denen der dielektrischen keramischen Schicht hat, keine Isolierung zwischen der Elektrodenschicht und der keramischen Schicht her. Es ist von Wichtigkeit, dass das Material keineswegs eine Isolationsschicht bildet, aber ein Material, das elektrische Leitfähigkeit isoliert, kann gut verteilt sein, so lange es nicht die Kontinuität der Elektroden-/Verbindungsschicht/keramischen Schicht verhindert.

25 [0029] Gemäß eines vierten Gesichtspunktes der Erfindung, wird die vorher beschriebene Verbindungsschicht bevorzugt gebildet, wenn die Bestandteile, welche die dielektrische keramische Schicht bilden, teilweise durch andere Atome substituiert sind. Falls diese Bedingung erfüllt wird, kann die Verbindungsschicht ohne weiteres gebildet werden.

30 [0030] Hierbei stellt der Begriff "Substitution" den Fall dar, in dem das Material nach Substitution als die gleiche Struktur klassifiziert wird, wenn die atomare Anordnung kristallographisch klassifiziert ist.

35 [0031] Gemäß eines fünften Gesichtspunktes der Erfindung, wird die Verbindungsschicht bevorzugt derartig gebildet, dass Ca in die dielektrische keramische Schicht diffundiert. In diesem Fall kann die Wirkung des Erhalts der dielektrischen Eigenschaften der vorher beschriebenen dielektrischen keramischen Schicht auch einfach erreicht werden.

40 [0032] Gemäß eines sechsten Gesichtspunktes der Erfindung ist das leitfähige Nicht-Edelmetall bevorzugt eines von Cu, Ni, einer Mischung von Cu und Ni, und/oder deren Legierungen. Diese Nicht-Edelmetalle sind wirtschaftlich und haben eine hervorragende Leitfähigkeit. Ferner haben ihre Oxide eine hervorragende Leitfähigkeit. Daher können diese Nicht-Edelmetalle für die Elektrodenschicht verwendet werden. In jedem Fall können die Metalle, welche die Anforderung erfüllen, als eine Mischung verwendet werden.

45 [0033] Die Mischung oder Legierung von Cu und Ni kann verwendet werden, da Cu und Ni ein vollständiges Festkörperlöslichkeitssystemphasengleichgewicht haben.

50 [0034] Aufgrund des vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems schmelzen sowohl Mischung als auch Legierung bei einer niedrigeren Temperatur als Ni und Cu nicht, und können daher verwendet werden. Dennoch ist eine Begrenzung der Ni- und Cu-Zusammensetzung notwendig.

55 [0035] Gemäß eines siebten Gesichtspunktes der Erfindung, wird die dielektrische keramische Schicht bevorzugt aus PZT, als einem Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur, hergestellt. Dieses PZT weist außerordentlich hervorragende Eigenschaften als ein Dielektrikum auf, und ist für die dielektrische Schicht geeignet.

60 [0036] Gemäß eines achtten Gesichtspunktes der Erfindung ist, wenn die dielektrische keramische Schicht aus PZT hergestellt wurde, das leitfähige Nicht-Edelmetall bevorzugt eines von Cu, einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen. Das Dielektrikum, welches aus dem $Pb(Zr,Ti)O_3$ als dem Elementarbestandteil besteht, kann begrenzt auf die Metalle angewendet werden, die schwerer zu oxidieren sind als PbO, das aufgrund der Verschiedenheit der Zusammensetzung verbleibt, oder für das Niedertemperatur-Backen zugesetzt wird. Zu diesem Zeitpunkt ist Ni nicht geeignet, da es stärker oxidierbar als Pb ist. Falls Ni als eine Mischung verwendet wird, kann teilweise ein Ni-Oxid gebildet werden.

65 [0037] Dennoch ist die Bildung des Oxids, aufgrund der Bildung der Ni-Cu-Legierung, nicht erwähnenswert, und auch die Reduktion des PbO kann abgeschwächt werden.

70 [0038] Als Nächstes stellt ein neunter Gesichtspunkt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, wenigstens umfassend einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts; einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial, und ihr Verbinden miteinander; einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschritts; wobei ein geschichtetes Produkt, welches in der Elektrodenschicht, als ihren Hauptbestandteil, ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, ein Schmelzbeschränkendes Material, zur Beschränkung des Schmelzens eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials enthält, welches im fünften Schritt vorhanden ist oder gebildet wird, kurz vor dem fünften Schritt hergestellt wird.

75 [0039] Ein Verschmelzen mit der keramischen Schicht kann im fünften Schritt eintreten. Da der fünfte Schritt darauf abzielt, das keramische Material und das Elektrodenmaterial zu sintern, wird die Temperatur hoch. In diesem Fall kann, um von vorneherein zu verhindern, dass ein Teil des keramischen Materials und ein Oxid eines Teils des Elektrodenma-

terials aufgrund der eutektischen Reaktion schmilzt, zum Beispiel das Schmelz-beschränkende Material vorher in der Elektrodenschicht enthalten sein.

[0039] Diese Wirkung kann natürlich erhalten werden, wenn ein Teil des Oxids des Elektrodenmaterials in diesem Fall vor und während des fünften Schritts gebildet wird. 5

[0040] Als Nächstes stellt ein zehnter Gesichtspunkt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, wenigstens umfassend einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts; einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial und ihr Verbinden miteinander, einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschritts; wobei ein geschichtetes Produkt, welches in der Elektrodenschicht, ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials als ihren Hauptbestandteil enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches im fünften Schritt gebildet wird, oder eine Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und einem Schmelzpunkt-erhöhenden Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material enthält, welches kurz vor dem fünften Schritt hergestellt wird. 10 15 20

[0041] Auch dieses Herstellungsverfahren verhindert, in der gleichen Weise wie im neunten Gesichtspunkt der Erfindung, das Schmelzen des Elektrodenmaterials im fünften Schritt, in dem die Temperatur hoch wird. Der Unterschied dieser Erfindung zum neunten Gesichtspunkt der Erfindung liegt in den Mitteln zur Verhinderung des Schmelzens im Backschritt durch Erhöhung des Schmelzpunktes des zu schmelzenden Materials. 25

[0042] Selbstverständlich werden die zu schmelzenden Materialien verschieden gestaltet, wie etwa in dem Fall des Elektrodenmaterials, in dem Fall des eutektischen Materials des Elektrodenmaterials und dem keramischen Material, in dem Fall des eutektischen Materials zwischen dem Material, welches für ein Niedertemperatur-Backen zu dem keramischen Material und dem Elektrodenmaterial gegeben wurde, in dem Fall des Strukturmaterials des geschichteten Produkts, und so weiter. 30

[0043] Ein elfter Gesichtspunkt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, wenigstens umfassend einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts; einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial, und ihr Verbinden miteinander, einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschritts; wobei ein geschichtetes Produkt, welches in der Elektrodenschicht, als ihren Hauptbestandteil, ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches im fünften Schritt gebildet wird, oder einer Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und einem Schmelzpunkt-erhöhenden Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material, und einem Diffusions-beschränkenden Material zur Beschränkung der Diffusion des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials in das Grünblatt enthält, da die Elementarbestandteile des Diffusions-beschränkenden Materials selbstständig in das Grünblatt des fünften Schritts diffundieren, kurz vor dem fünften Schritt gebildet wird. 35 40 45

[0044] Dieses Herstellungsverfahren verhindert, in der gleichen Weise wie die Funktionen und Wirkungen im zehnten Gesichtspunkt der Erfindung, das Schmelzen des Elektrodenmaterials durch das Schmelzpunkt-erhöhende Material und verbessert die Verbindung zwischen der keramischen Schicht und der Elektrodenschicht durch das Diffusions-beschränkende Material, ohne die Diffusion des Elektrodenmaterial zu unterstützen. 50

[0045] Als Nächstes stellt ein zwölfter Gesichtspunkt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, welches die Schritte umfasst: Ausbilden eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; Aufbringen eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner ein Schmelz-beschränkendes Material zur Beschränkung des Verschmelzens eines während des innigen Verbackens gebildeten Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials mit dem Grünblatt enthält; Aufschichten der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial; und iniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs. 55 60

[0046] Das Herstellungsverfahren dieser Erfindung verwendet ein vorher beschriebenes, spezifisches Elektrodenpastenmaterial. Daher ist es möglich, die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise mit der Elektrodenschicht, welche das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial enthält, einfach herzustellen. Die resultierende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise weist hervorragende Eigenschaften auf, da Absonderung und Diffusion der keramischen Schicht aufgrund der Oxidation des Elektrodenmaterials unterdrückt werden. 65

[0047] Da das spezifische Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Ausdehnung der Substanz innerhalb des Elektrodenpastenmaterials unterdrückt werden, selbst wenn großen Mengen Sauerstoff (wie etwa Luft) in dem Entfet-

DE 101 64 354 A 1

tungsschritt vor dem Backen zugeführt werden, und das Entfetten kann ohne irgendwelche Probleme durchgeführt werden.

[0048] Ein dreizehnter Gesichtspunkt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, die Schritte umfassend, des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches während des innigen Verbackens gebildet wird, oder eine Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und in das keramische Material gemischten Materialien enthält; Aufschichten der Grünblätter mit dem aufgebrachtem Elektrodenpastenmaterial; und inniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs.

[0049] Das Herstellungsverfahren dieser Erfindung verwendet auch ein vorher beschriebenes, spezifisches Elektrodenpastenmaterial. Daher ist es möglich, die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise mit der Elektrodenschicht, welche das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial enthält, einfach herzustellen. Die resultierende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise weist hervorragende Eigenschaften auf, da Absonderung und Diffusion der keramischen Schicht aufgrund der Oxidation des Elektrodenmaterials unterdrückt werden.

[0050] Da das spezifische Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Ausdehnung der Substanz innerhalb des Elektrodenpastenmaterials unterdrückt werden, selbst wenn großen Mengen Sauerstoff (wie etwa Luft) in dem Entfettungsschritt vor dem Backen zugeführt werden, und das Entfetten kann ohne irgendwelche Probleme durchgeführt werden.

[0051] Ein vierzehnter Gesichtspunkt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise zur Verfügung, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und Elektrodenschichten, welches die Schritte umfasst: Ausbilden eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; Aufbringen eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner wenigstens ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches während des innigen Verbackens gebildet wird, oder des Schmelzpunktes einer Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material, oder des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und in das keramische Material gemischten Materialien und einem Diffusions-beschränkendem Material zur Beschränkung der Diffusion des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nichtmetallmaterials in das Grünblatt enthält, da die Elementarbestandteile des Diffusions-beschränkenden Materials selbstständig in das Grünblatt während des innigen Verbackens diffundieren; Aufschichten der Grünblätter mit aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial; und inniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs.

[0052] Das Herstellungsverfahren dieser Erfindung verwendet auch ein vorher beschriebenes, spezifisches Elektrodenpastenmaterial. Daher ist es möglich, die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise mit der Elektrodenschicht, welche das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial enthält, einfach herzustellen. Die resultierende dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise kann hervorragende Eigenschaften aufweisen, da Absonderung und Diffusion der keramischen Schicht aufgrund der Oxidation des Elektrodenmaterials unterdrückt werden.

[0053] Da das spezifische Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Ausdehnung der Substanz innerhalb des Elektrodenpastenmaterials unterdrückt werden, selbst wenn großen Mengen Sauerstoff (wie etwa Luft) in dem Entfettungsschritt vor dem Backen zugeführt werden, und das Entfetten kann ohne irgendwelchen Probleme durchgeführt werden.

[0054] Auch in diesem Herstellungsverfahren der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise ist das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial bevorzugt eines von Cu, Ni, einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierung in der gleichen Weise wie in einem fünfzehnten Gesichtspunkt der Erfindung.

[0055] Die dielektrische keramische Schicht umfasst bevorzugt PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur in der gleichen Weise wie in einem sechzehnten Gesichtspunkt der Erfindung. Wie bereits beschrieben, weist dieses PZT außerordentlich hervorragende Eigenschaften als ein Dielektrikum auf, und ist für die dielektrische keramische Schicht geeignet. Das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial ist, gemäß einem siebzehnten Gesichtspunkt der Erfindung, bevorzugt Cu, eine Mischung von Cu und Ni oder ihre Legierung.

[0056] In einem derartigen Fall kann die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise einfach, bei geringeren Herstellungskosten hergestellt werden.

[0057] Das Schmelz-beschränkende Material ist bevorzugt eine Ca-Verbindung, in der gleichen Weise wie in einem achtzehnten Gesichtspunkt der Erfindung.

[0058] Die Ca-Verbindung ist bevorzugt $CaCO_3$ oder CaO, in der gleichen Weise wie in einem neunzehnten Gesichtspunkt der Erfindung. Wenn $CaCO_3$ eingesetzt wird, wird CaO während des innigen Verbackens gebildet und kann zuverlässig das Schmelzen der Mischung des keramischen Materials und des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials verhindern oder beschränken.

[0059] Gemäß eines zwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist, wenn der Gehalt der Elektrodenschicht ausschließlich des $CaCO_3$ oder CaO 100 Masseprozent ist, $CaCO_3$ oder CaO bevorzugt in einem Bereich von 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent, berechnet als CaO, enthalten. Wenn der Gehalt nicht mehr als 1 Masseprozent ist, ist die Ablösungs-beschränkende Wirkung nicht ausreichend, und wenn er anderseits über 15 Masseprozent ist, steigt der spezifische elektrische Widerstand um eine Größenordnung an, und eine Verschlechterung der Leitfähigkeit ist zu beobachten.

[0060] Gemäß eines einundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist das Schmelzpunkt-erhöhende Material be-

vorzugt ein Material, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem keramischen Material und einem Oxid des elektrisch-leitfähigen Materials oder mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem Oxid des elektrischleitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material oder mit einem Reaktionsmaterial, hergestellt aus einem Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials reagiert, und einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat, reagiert, oder ein Material, welches, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, eine Änderung des eutektischen Schmelzpunktes aufweist, in welcher der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxids des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert, und welches einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat.

5

[0061] Der Begriff "Änderung des Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems" bedeutet, dass ein Schmelzpunkt (Reaktionstemperatur) einer Mischung (Legierung) existiert, in dem der Temperaturbereich durch die Schmelzpunkte (Reaktionstemperaturen) zweier unterschiedlicher Substanzen (zum Beispiel Ni und Cu in **Fig. 31**) eingefasst ist. Selbstverständlich ist es notwendig, zu diesem Zeitpunkt ein Material mit einem höheren Schmelzpunkt dazuzugeben, um so den Schmelzpunkt zu erhöhen. In dem vorher beschriebenen Fall, muss das Material einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktions-induzierenden Materials haben, wie jede der Verbindungen oder Mischungen des keramischen Materials und des Oxids des leitfähigen Nicht-Edelmetalls, des Oxids des leitfähigen Nicht-Edelmetalls und der in das keramische Material gemischten Substanz und dem Oxid des leitfähigen Nicht-Edelmetalls. Nebenbei bemerkt, kann der Begriff "Mischung" diejenigen einschließen, welche entweder teilweise oder vollständig Schmelzen durch die eutektische Reaktion usw. erzeugen, und muss notwendigerweise nicht auf die Materialien begrenzt sein, die lediglich gemischt sind.

10

[0062] Die Änderung des Schmelzpunkts des vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems muss nicht notwendigerweise im gesamten Bereich der Zusammensetzung (0 bis 100%) erfolgen, kann aber gut in der Region einer notwendigen Zusatzmenge auftreten.

15

[0063] Als Nächstes wird der Gehalt des Materials, welches die Änderung des eutektischen Punkts aufweist, und dessen eutektischer Punkt in einem Bereich von 0 bis 5 Masseprozent, berechnet als der Gehalt des Oxids des Elementarbestandteils, existiert, sowie ihre Funktionen und Wirkungen beschrieben.

20

[0064] Ein derartiges Material hat zum Beispiel ein in **Fig. 32** gezeigtes Phasengleichgewichtsdiagramm. Die Zeichnung stellt ein Phasengleichgewichtsdiagramm von Ag und Bi anhand eines Beispiels dar. Jedoch ist dies lediglich veranschaulichend und hat nichts mit den wirklichen Zusätzen und den Reaktionsmaterialien zu tun.

30

[0065] Ag und Bi haben den eutektischen Punkt bei 2,5% Ag und 97,5% Bi. Wie durch das Phasengleichgewichtsdiagramm von **Fig. 32** dargestellt, wird das eutektische Material idealerweise mit einer Ag-Menge in einem weiten Bereich von 0,3 bis 98% gebildet. In dem Fall von Pulver ist dort jedoch eine Region, in welcher die Bildung des eutektischen Materials aufgrund der spezifischen Oberfläche, dem Mischungsgrad, der Ungleichmäßigkeit usw., verlangsamt ist, das heißt der Bereich der Zusammensetzung in dem die Schmelztemperatur in die Richtung einer höheren Temperaturseite ansteigt. Dieser Bereich der Zusammensetzung ist einer, der weit vom eutektischen Punkt entfernt ist.

35

[0066] Falls der eutektische Punkt im Phasengleichgewichtsdiagramm entweder nach rechts oder nach links abweicht, das heißt wenn der eutektische Punkt in einem Bereich existiert, in dem die Menge eines der Materialien gering ist, hat die Temperatur, an welcher der eutektische Punkt auftritt, keinen großen Unterschied zum Schmelzpunkt (zur Reaktionstemperatur) des Materials mit einer größeren Menge.

40

[0067] Aus den vorher beschriebenen zwei Gründen wird, selbst falls ein Material hinzugefügt wird, welches das Phasengleichgewicht des eutektischen Systems erzeugt, wird es das Schmelzpunkt-erhöhende Material in einer Region, die ein wenig vom eutektischen Punkt abweicht, wenn der eutektische Punkt in der Region des Materials mit einer geringeren Menge existiert und die Zusammensetzungszone zu diesem Zeitpunkt eine geeignete Menge wie die Zusatzmenge des Elektrodenmaterials ist. Hierbei bedeutet der Begriff "geeignete Menge für das Elektrodenmaterial" die Menge, welche den Abfall der Leitfähigkeit der Elektrode unterdrücken kann.

45

[0068] Um den Schmelzpunkt zu erhöhen, muss der Schmelzpunkt des vorher beschriebenen Materials höher als der des Reaktionsmaterials sein.

50

[0069] Gemäß eines zweiundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist das Schmelzpunkt-erhöhende Material bevorzugt ein Material, das eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des keramischen Materials und eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials umfasst, bei einer Temperatur nicht höher als 680°C, oder mit einem Reaktionsmaterial als einer Mischung des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material, oder mit einem Reaktionsmaterial, hergestellt aus einem Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, reagiert, und das einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat, oder ein Material ist, welches eine Änderung eines eutektischen Schmelzpunktes aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einer Menge in einem Bereich, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxids des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert, und welcher sich zu einem der Materialien mit einem höheren Schmelzpunkt als der des Reaktionsmaterials ändert, oder dieses erzeugt.

55

[0070] In diesem Fall reicht es aus, wenn der Aufbau des einundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung bei 680°C oder darunter erreicht werden kann.

60

[0071] Das eutektische Phänomen zwischen PbO und Cu₂₀, das vielleicht einer der Faktoren des Schmelzens der Elektroden ist, tritt bei 680°C auf. Wenn die Oxidation des Elektrodenmaterials unvollständig ist, erzeugen Cu und Cu₂O die eutektische Reaktion. Daher kann, da die eutektische Reaktion bei 680°C oder darunter auftreten kann, das Schmelzen unterdrückt werden, wenn das Schmelzpunkt-erhöhende Material gebildet wird bevor die eutektische Reaktion stattfindet. Das Material (Material in den Ausgangsmaterialien) muss nicht auf anorganisches Material begrenzt sein.

65

[0072] Das Schmelzpunkt-erhöhende Material ist, gemäß eines dreiundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung,

DE 101 64 354 A 1

bevorzugt eine Mg-Verbindung oder eine Sr-Verbindung.

[0073] Die Mg-Verbindung ist gemäß eines vierundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung bevorzugt MgO und die Sr-Verbindung bevorzugt SrCO₃. Wenn MgO oder SrCO₃ eingesetzt werden, können sie zuverlässig den Schmelzpunkt wenigstens einer Sorte der Verbindung oder der Mischung des keramischen Materials und des leitfähigen Nicht-
5 Edelmetallmaterials, der Mischung des Oxids des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und des in das keramische Material gemischten Materials, und des Oxids des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, erhöhen. Die Zusätze sind nicht besonders auf die vorher beschriebenen beschränkt, solange sie in den Bereich dieses Konzepts fallen.

[0074] In allen den vorher beschriebenen Fällen können die Ca-Verbindung, die Mg-Verbindung und Sr-Verbindung Oxide oder Carbonate sein. Das Oxid muss nicht auf CaO begrenzt sein, und Materialien außerhalb des Bereichs von
10 Ca : O = 1 : 1 können verwendet werden, wenn solche existieren. Dies gilt ebenso für das Mg-Oxid und das Sr-Oxid.

[0075] Die folgenden Schritte (1) bis (3) sind zum Beispiel verfügbar, wenn das geschichtete Produkt aus dem Pastenmaterial hergestellt wird.

(1) Verdampfen von Lösungs- und Bindemittel in der Luft

(2) Metallisieren des Elektrodenabschnitts

15 (3) Backen des keramischen Abschnitts.

[0076] Der Grund, warum zum Beispiel CuO als der Elementarbestandteil in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, liegt darin, dass das Herstellungsverfahren, (1) das Verdampfen eines Lösungs- und eines Bindemittels in der Luft einschließt. CuO ändert sich während der Schritte (2) und (3) zu Cu oder Cu₂O. In dem Cu-haltigen Pastenmaterial, ändert sich Cu (wird oxidiert) im Schritt 1 zu CuO oder Cu₂O, und von der reihenweise Oxidation herrührende Ausdehnung
20 resultiert im Auftreten von Abblättern. Daher kann das Cu-Pastenmaterial zum Beispiel gut in einer N₂-Atmosphäre entfettet und dann gebacken werden.

[0077] Jedoch kann das Entfetten auch in der Luft durchgeführt werden, wenn Cu neben CuO untergemischt wird, so als wenn Cu + CuO als der Hauptbestandteil verwendet werden. Daher müssen die Hauptbestandteile nicht auf CuO allein begrenzt sein.

25 [0078] Gemäß eines fünfundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist, wenn der Gehalt der Elektrodenschicht ausschließlich des MgO oder der Elektrodenschicht ausschließlich von MgO und dem Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, MgO bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Masseprozent enthalten. Falls die Menge geringer als 0,2 Masseprozent ist, tritt eine Diffusion des Hauptelements Cu auf und eine Absonderung tritt möglicherweise auch auf. Wenn sie andererseits über 20% ist, steigt der spezifische elektrische Widerstand drastisch an und
30 das Problem tritt bei der Leitfähigkeit der Elektrode auf.

[0079] Gemäß eines sechsundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist, falls der Gehalt der Elektrodenschicht ausschließlich des SrCO₃ oder der Elektrodenschicht ausschließlich von SrCO₃ und dem Diffusionsbeschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, SrCO₃ bevorzugt in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Masseprozent, berechnet als SrO, enthalten. Die Schmelzpunkt-steigernde Wirkung kann nicht erwartet werden, falls der Gehalt weniger als 10 Masseprozent ist.

35 [0080] Gemäß eines siebenundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist das Diffusions-beschränkende Material bevorzugt eine Ca-Verbindung.

[0081] Gemäß eines achtundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist die vorher beschriebene Ca-Verbindung besonders bevorzugt CaCO₃ oder CaO. Während dieses CaO Schmelzen, Diffusion und Absonderung der Mischung des
40 keramischen Materials und des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials beschränkt, diffundiert der Elementarbestandteil in die dielektrische keramische Schicht, so dass die Verbindungsstärke zwischen der Elektrodenschicht und den dielektrischen keramischen Schicht verbessert werden kann.

[0082] Gemäß eines neunundzwanzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist, falls der Gehalt der Elektrodenschicht ausschließlich des CaCO₃ oder CaO und des Schmelzpunkt-erhöhenden Materials 100 Masseprozent ist, CaCO₃ oder
45 CaO bevorzugt in einer Menge im Bereich, der über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO, enthalten. Wenn die Menge nicht mehr als 1 Masseprozent ist, wird die Absonderungs-beschränkende Wirkung des Elementarbestandteils Cu nicht ausreichend sein und wenn es andererseits über 15 Masseprozent ist, steigt der spezifische elektrische Widerstand um eine Stelle, und eine Verschlechterung der Leitfähigkeit ist zu beobachten.

50 [0083] Insbesondere wenn das Diffusions-beschränkende Material die Ca-Verbindung ist, weiter bevorzugt CaCO₃ oder CaO ist, und das Schmelzpunkt-erhöhende Material die Mg- oder Sr-Verbindung ist, weiter bevorzugt MgO oder SrCO₃ ist, kann Absonderung und Diffusion des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials unterdrückt und die Verbindungsstärke verbessert werden.

55 [0084] Gemäß eines dreißigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist es bevorzugt, dass ein bestimmtes Elektrodenpastenmaterial auf beiden Oberflächen der Grünblätter aufgetragen wird, und die Grünblätter mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial aufgeschichtet werden, während sie elektrisch-leitfähiges Pulver oder Dünnfilm einfassen, und dann innig verbacken werden.

[0085] Wie vorher beschrieben kann, wenn die Grünblätter aufgeschichtet werden, während Pulver oder der Dünnfilm mit Leitfähigkeit dazwischen gelegt werden, und innig verbacken sind, die Elektrodenschicht zuverlässiger die elektrische Leitfähigkeit sicherstellen. Zum Beispiel wurden in der Vergangenheit Abschnitte mit niedriger Leitfähigkeit aufgrund der Ungleichmäßigkeit des aufgedruckten Pastenmaterials gebildet, aber diese Erfindung kann die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise mit einer hohen Leitfähigkeit als ein Ganzes erreichen.

60 [0086] Als Nächstes stellt ein einunddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektroden-schichten, zur Verfügung, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial, mit
65 einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metallocids bei einer Backtemperatur als jene des hauptsächlich die keramische Schicht bildenden keramischen Materials hergestellt ist, und wobei, falls eine gerade Bezugslinie rechtwinklig jede der dielektrischen keramischen Schicht durchquert, und zwei Elektrodenschichten ober- und unterhalb der dielektrischen keramischen Schicht angenommen werden, auf der geraden Bezugslinie, welche die B enthaltende Elektro-

denschicht mit dem Mittelpunkt verbindet, ein Abschnitt existiert, der eine Ca-Menge pro Volumeneinheit größer als A + B enthält, wobei A eine Ca-Menge pro Volumeneinheit, enthalten an einem Mittelpunkt in der Mitte der dielektrischen keramischen Schicht in einer der Stärke folgenden Richtung ist, und B eine Ca-Menge pro Volumeneinheit, enthalten in entweder einer oberen oder unteren Elektrodenschicht ist.

[0087] In der vorliegenden Erfindung existiert der Elementarbestandteil Ca konzentriert am Grenzabschnitt zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht. Die Existenz des Elementarbestandteils Ca beschränkt die Diffusion und die Absonderung des Elektrodenmaterials in die dielektrische keramische Schicht, oder verbessert die Verbindungsstärke zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht. 5

[0088] Aufgrund der Beschränkung von Diffusion und Absonderung des Elektrodenmaterials in die dielektrische keramische Schicht, ist es möglich, eine dielektrische keramische Schicht mit hoher Leistungsfähigkeit zu erhalten. 10

[0089] Es sollte hierbei insbesondere festgehalten werden, dass die vorliegende Erfindung, durch die Verteilung des Elementarbestandteils Ca im Produkt, von dem Fall unterschieden werden kann, in dem der Elementarbestandteil Ca vorher in der dielektrischen Schicht enthalten ist. Die vorher beschriebene Wirkung kann nicht erreicht werden, wenn das Material zu dem der Elementarbestandteil Ca vorher zur dielektrischen keramischen Schicht gegeben wird, wie etwa (Pb,Ca)(Zr,Ti)O₃ verwendet wird, und Ca in diesem Fall gleichmäßig verteilt ist. 15

[0090] Als Nächstes stellt ein zweiunddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial besteht, mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des hauptsächlich die keramische Schicht bildenden keramischen Materials, hergestellt ist und die Elektrodenschicht Mg als einen Elementarbestandteil enthält. 20

[0091] In dieser Erfindung existiert der Elementarbestandteil Mg innerhalb der Elektrodenschicht, unterdrückt Diffusion und Absonderung des Elektrodenmaterials und stellt hervorragende Eigenschaften zur Verfügung. Zu diesem Zeitpunkt muss der Elementarbestandteil Mg nicht in allen Elektrodenschichten existieren. 25

[0092] Erstens, selbst wenn MgO in einer derartig geringen Menge, dass es nicht mittels EPMA nachgewiesen werden kann, zu der Elektrodenpaste gegeben wird, hat die Existenz einer derartig geringen Menge von Mg die Wirkung, dass Diffusion und Absonderung der Elektrodenmaterials in die dielektrische Schicht unterdrückt werden. 25

[0093] Zweitens, liefert die Existenz des Elementarbestandteils Mg eine große Wirkung der Unterdrückung von Diffusion und Absonderung des Elektrodenmaterials in die dielektrische keramische Schicht, und es gibt die Möglichkeit, dass ausreichende Leistungsfähigkeit erreicht werden kann, selbst wenn die beschränkende Wirkung auf Diffusion und Absonderung nicht in allen Elektrodenschichten unterstützt wird. Selbst wenn zum Beispiel die unterdrückende Wirkung auf Diffusion und Absonderung in einer Elektrodenschicht von zehn Elektrodenschichten nicht unterstützt wird, kann eine hervorragendere Gesamtleistungsfähigkeit als in den Vorrichtungen nach dem Stand der Technik erreicht werden, da die anderen Elektrodenschichten Diffusion und Absonderung beschränken. 30

[0094] Aus den zwei vorher beschriebenen Gründen kann der Elementarbestandteil Mg in einer derartigen Menge enthalten sein, dass er nur in einem begrenzten Teil einer willkürlichen Elektrodenschicht nachgewiesen werden kann. 35

[0095] Die zwei vorher beschriebenen Gründe können nicht nur auf den Elementarbestandteil Mg angewendet werden, sondern ebenfalls auf andere Elementarbestandteile, die zugegeben werden, um Diffusion und Absonderung zu begrenzen. 40

[0096] Als Nächstes stellt ein dreiunddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial, mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des hauptsächlich die keramische Schicht bildenden keramischen Materials hergestellt ist, und wobei der Mg-Gehalt pro Volumeneinheit in der Elektrodenschicht höher als ein Mittelwert des Mg-Gehalts pro Volumeneinheit in der dielektrischen keramischen Schicht ist. 45

[0097] Diese Erfindung ist grundsätzlich die gleiche wie der vorher beschriebene zweiunddreißigste Gesichtspunkt, setzt aber den Bezug für die Entscheidung der Existenz/Abwesenheit des Nachweises von einem Fehler (Fehler in der Intensität der Röntgenstrahlung, z. B. in einem Messgerät (z. B. EPMA)) der Elementarbestandteile. Der dreiunddreißigste Gesichtspunkt der Erfindung wird jedoch nicht angewendet, falls das keramische Material offensichtlich Mg enthält. 50

[0098] Als Nächstes stellt ein vierunddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial, mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des hauptsächlich die keramische Schicht bildenden keramischen Materials hergestellt ist, und wobei der Sr-Gehalt pro Volumeneinheit in der Elektrodenschicht höher als ein Mittelwert des Sr-Gehalts pro Volumeneinheit in der dielektrischen keramischen Schicht ist. 55

[0099] Wenn die Zusatzmenge des Elementarbestandteils Sr in der Elektrodenschicht gering ist, kann die beabsichtigte Wirkung nicht erreicht werden. Daher ist weniger als 10 Masseprozent Sr in dem keramischen Material enthalten. Der Elementarbestandteil Sr unterdrückt Diffusion und Absonderung des Elektrodenmaterials und stellt hervorragende Eigenschaften zur Verfügung. 60

[0100] Aus dem gleichen Grund ist, wie vorher beschrieben, gemäß eines fünfunddreißigsten Gesichtspunktes der Erfindung, das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetall bevorzugt eines von Cu, Ni, einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen. 65

[0101] Gemäß eines sechsunddreißigsten Gesichtspunktes der Erfindung, besteht die vorher beschriebene, dielektrische keramische Schicht bevorzugt aus PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer Pb(Zr,Ti)O₃-Typ Perovskitestruktur. 65

[0102] Aus dem gleichen Grund ist, wie vorher beschrieben, gemäß eines siebenunddreißigsten Gesichtspunktes der Erfindung, das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetall bevorzugt eines von Cu, Ni, einer Mischung von Cu und Ni und ih-

rer Legierungen.

[0103] Als Nächstes stellt ein achtunddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung der Elektrodenschichten in einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei das Elektrodenpastenmaterial CuO als seinen Hauptbestandteil enthält, und ein Schmelzbeschränkendes Material zur Beschränkung des Schmelzens eines Kupferoxids der dielektrischen keramischen Schicht während des innigen Verbackens enthält.

[0104] Wenn das erfindungsgemäße Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Ausdehnung aufgrund der Oxidation während des Entfettungsschrittes zur Oxidation des Kohlenstoffs unterdrückt werden, und eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise mit Cu-haltigen Elektrodenschichten kann einfach hergestellt werden. Die so hergestellte dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise kann hervorragende Eigenschaften haben.

[0105] Mit anderen Worten, wenn ein geschichtetes Produkt mit dazwischen liegenden CuO-Pastenmaterial, welches keine Zusätze enthält, zwischen keramischen Materialien innig verbacken wird, ist mehr Oxidation von Cu zu beobachten, wenn das geschichtete Produkt durch Erhöhen eines Sauerstoff-Partialdrucks hergestellt wird, als unter einer reduzierenden Bedingung zur Beschränkung der Reduktion des keramischen Materials und zur Reduktion des Cu-Elektrodenmaterials. Da das Material vom PZT-Typ ein Oxid ist, tritt das Schmelzphänomen aufgrund der eutektischen Reaktion zum Beispiel zwischen den Oxiden auf.

[0106] Wenn dieses Schmelzen im großen Umfang bei einer niedrigen Temperatur auftritt, fließt das geschmolzene Material in das keramische Material, da das Backen des keramischen Materials nicht fortgeschritten ist. Wenn die dielektrische keramische Schicht nach dem Backen geteilt und untersucht wird, wird gefunden, dass die Cu-haltige Verbindung abgesondert aber nicht diffundiert ist. Das abgesonderte Material hat nicht immer piezoelektrische Eigenschaften wie das keramische Material, aber verschlechtert nicht nur die piezoelektrischen Eigenschaften, sondern resultiert ebenso im Auftreten von Rissbildung während des Betriebs. Falls die Schmelztemperatur hoch ist oder die schmelzende Menge gering ist, schreitet das Sintern der Keramik fort, mit dem Ergebnis, dass Diffusion ohne Absonderung zu erreichen auftritt. Das Diffusionsmaterial hat nicht immer piezoelektrische Eigenschaften, und das Problem tritt in der gleichen Weise wie im Falle der Absonderung auf.

[0107] In dem Elektrodenpastenmaterial, welches aus CuO-Pastenmaterial besteht, zu welchem das spezifische Material zugesetzt wurde, kann Absonderung und Diffusion des Cu-haltigen Bestandteils im keramischen Material unterdrückt werden, da das Schmelzen beschränkt ist.

[0108] Als Nächstes stellt ein neununddreißigster Gesichtspunkt der Erfindung ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung der Elektrodenschichten in einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als seinen Hauptbestandteil besteht, und ein Schmelzpunkt erhöhendes Material zur Erhöhung eines Schmelzpunktes (z. B. des eutektischen Punktes) des Kupferoxids oder eines Schmelzpunktes einer Verbindung zwischen dem Kupferoxid und dem keramischen Material, welches die dielektrische keramische Schicht bildet, oder von Schmelzpunkten von in das keramische Material gemischten Materialien und dem Kupferoxid während des innigen Verbackens, enthält.

[0109] Wenn das erfindungsgemäße Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Absonderung und Diffusion der Cu-haltigen Verbindung aufgrund der Beschränkung des Schmelzens, resultierend aus dem Anstieg des Schmelzpunktes, unterdrückt werden.

[0110] Als Nächstes stellt ein vierzigster Gesichtspunkt der Erfindung ein Elektrodenpastenmaterial zur Bildung der Elektrodenschichten in einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, zur Verfügung, wobei das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als seinen Hauptbestandteil besteht, und ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Anhebung eines Schmelzpunktes des Kupferoxids oder eines Schmelzpunktes einer Verbindung zwischen dem Kupferoxid und dem keramischen Material, welches die dielektrische keramische Schicht bildet, oder Schmelzpunkten von in das keramische Material gemischten Materialien und dem Kupferoxid während des innigen Verbackens, und ein Diffusions-beschränkendes Material zur Beschränkung der Diffusion des Kupferoxids in die dielektrische keramische Schicht während des innigen Verbackens enthält, wobei die Bestandteile des Diffusions-beschränkenden Materials während des innigen Verbackens selbstständig in die dielektrische keramische Schicht diffundieren.

[0111] Wenn das erfindungsgemäße Elektrodenpastenmaterial verwendet wird, kann die Absonderung und Diffusion der Cu-haltigen Verbindung aufgrund des Anstiegs des Schmelzpunktes und der Beschränkung der Diffusion, unterdrückt werden, und die Verbindungsstärke zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht kann verbessert werden.

[0112] Gemäß eines einundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, besteht die vorher beschriebene dielektrische keramische Schicht bevorzugt aus PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Typ Perovskitestruktur.

[0113] In dem vorher beschriebenen Elektrodenmaterial ist das Schmelz-beschränkende Material, gemäß eines zweit- und vierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, bevorzugt eine Ca-Verbindung.

[0114] Aus dem gleichen Grund ist, wie vorher beschrieben, die Ca-Verbindung, gemäß eines dreiundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, bevorzugt $CaCO_3$ oder CaO .

[0115] Aus dem gleichen Grund ist, wie vorher beschrieben, gemäß eines vierundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, wenn der Gehalt der Elektrodenschicht ausschließlich des $CaCO_3$ oder CaO 100 Masseprozent ist, $CaCO_3$ oder CaO bevorzugt in einer Menge im Bereich, der über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO , enthalten.

[0116] Auch im vorher beschriebenen Elektrodenpastenmaterial ist, gemäß eines fünfundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung bevorzugt, das Schmelzpunkt-erhöhende Material entweder ein Material, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem keramischen Material und einem Kupferoxid, oder mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem Kupferoxid und einem Reaktionsmaterial hergestellt aus dem Kupferoxid, und einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktions-

material hat, reagiert, oder ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes vom eutektischen Typ aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxids des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert, und welcher einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat.

5

[0117] Gemäß eines sechsundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist das Schmelzpunkt-erhöhende Material entweder ein Material welches eine Änderung des Schmelzpunkts eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des keramischen Materials und eines Kupferoxids umfasst, bei einer Temperatur niedriger als 680°C, oder mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des Kupferoxids und eines in das keramische Material gemischten Materials umfasst, oder mit einem Reaktionsmaterial, welches das Kupferoxid umfasst, und einen höheren Schmelzpunkt als den der Reaktionsmaterialien hat, reagiert, oder ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes vom eutektischen Typ aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Kupferoxids, existiert, und welcher sich zu einem Material mit einem höheren Schmelzpunkt als den der Reaktionsmaterialien ändert, oder dieses erzeugt.

10

[0118] Gemäß eines siebenundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist das Schmelzpunkt-erhöhende Material in dem vorher beschriebenen Elektrodenmaterial bevorzugt eine Mg-Verbindung oder eine Sr-Verbindung.

15

[0119] Gemäß eines achtundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist insbesondere die vorher beschriebene Mg-Verbindung bevorzugt MgO und die Sr-Verbindung bevorzugt SrCO₃.

20

[0120] Gemäß eines neunundvierzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist, wenn die Menge des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des MgO oder des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des MgO und des Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, das MgO bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Masseprozent, berechnet als CaO, enthalten.

25

[0121] Gemäß eines fünfzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist, wenn der Gehalt Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des SrCO₃ oder des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des SrCO₃ und des Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, SrCO₃ bevorzugt in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Masseprozent, berechnet als SrO, enthalten.

30

[0122] Gemäß eines einundfünfzigsten Gesichtspunktes der Erfindung ist das Diffusions-beschränkende Material in dem Elektrodenpastenmaterial bevorzugt ein Ca-Verbindung. Aus dem gleichen Grund wie vorher beschrieben, und gemäß eines zweiundfünfzigsten Gesichtspunktes der Erfindung, ist die Ca-Verbindung insbesondere bevorzugt CaCO₃ oder CaO.

35

[0123] Gemäß eines dreiundfünfzigsten Gesichtspunktes ist, aus den gleichen Gründen wie vorher beschrieben, wenn die Menge des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des CaCO₃ oder CaO und dem Schmelzpunkt-erhöhenden Material 100 Masseprozent ist, CaCO₃ oder CaO bevorzugt in einer Menge im Bereich, der über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO, enthalten.

35

[0124] Gemäß den vierundfünfzigsten und achtundfünfzigsten Gesichtspunkten der Erfindung, enthält das Elektrodenpastenmaterial bevorzugt ein zusammenwirkendes Material, welches wenigstens aus einer Sorte der die dielektrische keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile besteht. In diesem Fall kann die Verbindungsbeschaffenheit zwischen der resultierenden Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht verbessert werden.

40

[0125] Gemäß den fünfundfünfzigsten und neunundfünfzigsten Gesichtspunkten der Erfindung, beinhaltet das Elektrodenpastenmaterial bevorzugt ein zusammenwirkendes Material, welches im Wesentlichen aus dem gleichen Material besteht, welches die dielektrische keramische Schicht bildet. In diesem Fall kann die Verbindungsbeschaffenheit zwischen der resultierenden Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht verbessert werden.

45

[0126] Gemäß den sechsundfünfzigsten und sechzigsten Gesichtspunkten der Erfindung, ist die Menge des zusammenwirkenden Materials bevorzugt weniger als 25 Masseprozent. Falls die Menge über 25 Masseprozent ist, wird die Elektrode diskontinuierlich und die obere und untere keramische Schichten haften aneinander. Im Ergebnis fällt die Leitfähigkeit ab und ein Abfall der Leistungsfähigkeit tritt auf. Daher ist die Menge des zusammenwirkenden Materials, gemäß den siebenundfünfzigsten und einundsechzigsten Gesichtspunkten der Erfindung, mehr bevorzugt 15 Masseprozent oder darunter.

50

[0127] Eine höhere freie Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids des Materials bedeutet, dass das Material "schwerer oxidierbar" ist. Zum Beispiel ist die freie Enthalpie für die Bildung eines Cu-Oxids bei 1.000°C etwa -40. Sie ist etwa -15 für ein Pb-Oxid und etwa -60 für ein Ni-Oxid. Daher sind Cu, Pb und Ni in dieser Reihenfolge weniger oxidierbar (siehe Fig. 36).

55

[0128] Wie in Fig. 31 gezeigt, übernehmen Cu und Ni das vollständige Festkörperlöslichkeitssystemphasengleichgewicht. Daher tritt keine große Änderung des kristallinen Systems auf, und die Eigenschaft ändert sich linear, entsprechend der Änderung der Zusammensetzung. Daher wird eine lineare Berechnung gemäß der Zusammensetzung mit der freien Enthalpie durchgeführt, und die Mischung oder Legierung wird in einem Bereich eingesetzt, welcher nicht geringer ist als die freie Enthalpie zur Oxidation von Pb.

55

[0129] Zum Beispiel in dem Fall einer Mischung oder Legierung von [90%Cu + 10%Ni], ergibt das Berechnungsergebnis $(-40) \times 0,9 + (-60) \times 0,1 = -42$. Da dieser Wert größer als die freie Enthalpie (-45) für die Oxidation von Pb ist, kann die Mischung oder Legierung verwendet werden.

60

[0130] Ob die vorher typisierte Zusammensetzung verwendet werden kann, oder nicht, wird anhand des Ergebniswertes der Berechnung bei 1.000°C entschieden. Daher ist dies ein Verfahren zur Beschränkung der Zusammensetzung, falls die Backtemperatur hauptsächlich 1.000°C ist. Falls die Backtemperatur von dem vorher gegebenen Beispiel sich unterscheidet, wird der sich ergebene numerische Wert zu dem Wert bei der Backtemperatur geändert (siehe Fig. 36), und die Berechnung in gleicher Weise durchgeführt. Auf diese Weise kann die verwendbare Zusammensetzung ermittelt werden.

65

[0131] In dem Fall eines Nicht-Pb keramischen Materials, wird das Element, das am wenigsten oxidierbar ist, anstelle des Pb im Ausgangsmaterial eingesetzt, um die Cu-Ni-Zusammensetzung zu beschränken. Im Fall der keramischen Ma-

DE 101 64 354 A 1

terialien, die nur die Materialien verwenden, welche einfacher oxidierbar als Ni als Ausgangsmaterial sind, existiert keine Beschränkung des Cu-Ni, und auch Ni kann angewendet werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

5 [0132] **Fig.** 1 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein Herstellungsverfahren einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise gemäß der Ausführungsform 1 zeigt;

[0133] **Fig.** 2 ist eine perspektivische Ansicht, welche die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise in der Ausführungsform 1 zeigt;

10 [0134] **Fig.** 3 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E1 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0135] **Fig.** 4 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E2 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0136] **Fig.** 5 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E3 in der Ausführungsform 1 zeigt;

15 [0137] **Fig.** 6 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E4 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0138] **Fig.** 7 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E5 in der Ausführungsform 1 zeigt;

20 [0139] **Fig.** 8 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E6 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0140] **Fig.** 9 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C1 in der Ausführungsform 1 zeigt;

25 [0141] **Fig.** 10 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C2 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0142] **Fig.** 11 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C3 in der Ausführungsform 1 zeigt;

[0143] **Fig.** 12 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E1 in der Ausführungsform 2 zeigt;

30 [0144] **Fig.** 13 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E2 in der Ausführungsform 2 zeigt;

[0145] **Fig.** 14 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Beispiels E3 in der Ausführungsform 2 zeigt;

[0146] **Fig.** 15 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C1 in der Ausführungsform 2 zeigt;

35 [0147] **Fig.** 16 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C1 in der Ausführungsform 3 zeigt;

[0148] **Fig.** 17 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu und O eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C3 in der Ausführungsform 4 zeigt;

40 [0149] **Fig.** 18 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Ti eines Schnitts des Vergleichsbeispiels C3 in der Ausführungsform 4 zeigt;

[0150] **Fig.** 19 ist ein Phasengleichgewichtsdiagramm von Cu und Ti;

[0151] **Fig.** 20 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis von Beispiel E1 in der Ausführungsform 5 zeigt;

45 [0152] **Fig.** 21 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis von Beispiel E2 in der Ausführungsform 5 zeigt;

[0153] **Fig.** 22 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis von Beispiel E4 in der Ausführungsform 5 zeigt;

[0154] **Fig.** 23 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis von Beispiel E5 in der Ausführungsform 5 zeigt;

50 [0155] **Fig.** 24 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis von Beispiel E6 in der Ausführungsform 5 zeigt;

[0156] **Fig.** 25 ist ein Phasengleichgewichtsdiagramm, wenn in der Ausführungsform 5 MgO zugesetzt wird;

[0157] **Fig.** 26 ist ein Phasengleichgewichtsdiagramm, wenn in der Ausführungsform 5 SrO zugesetzt wird;

55 [0158] **Fig.** 27 ist eine perspektivische Ansicht, welche ein piezoelektrisches Stellglied in der Ausführungsform 6 zeigt;

[0159] **Fig.** 28 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Mg in einem Schnitt einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt unter Verwendung eines Elektrodenpastenmaterials von Probe 1 in der Ausführungsform 7, zeigt;

60 [0160] **Fig.** 29 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Ca in einem Schnitt einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt unter Verwendung eines Elektrodenpastenmaterials von Probe 1 in der Ausführungsform 7, zeigt;

[0161] **Fig.** 30 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu in einem Schnitt einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt unter Verwendung eines Elektrodenpastenmaterials von Probe 3 in der Ausführungsform 7, zeigt;

65 [0162] **Fig.** 31 ist ein Phasengleichgewichtsdiagramm von Ni-Cu;

[0163] **Fig.** 32 ist ein Phasengleichgewichtsdiagramm von Ag-Bi;

[0164] **Fig.** 33 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu in einem Schnitt einer dielektrischen Vor-

DE 101 64 354 A 1

richtung in Schichtbauweise, hergestellt unter Verwendung eines Elektrodenpastenmaterials von Probe E11 in der Ausführungsform 9, zeigt;

[0165] Fig. 34 ist eine erläuternde Ansicht, welche die Verteilung von Cu in einem Schnitt einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, hergestellt unter Verwendung eines Elektrodenpastenmaterials von Probe E13 in der Ausführungsform 9, zeigt;

[0166] Fig. 35 ist eine erläuternde Ansicht, welche ein thermisches Analyseergebnis (Phasengleichgewichtsdiagramm) in der Ausführungsform 10 zeigt; und

[0167] Fig. 36 ist eine erläuternde Ansicht, welche eine Temperaturänderung der freien Enthalpie bei der Bildung von Cu-, Ni- und Pb-Metallocxiden zeigt.

5

10

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Ausführungsform 1

[0168] Eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, ihr Herstellungsverfahren und ein Elektrodenpastenmaterial gemäß der Ausführungsform 1 wird mit Bezug auf die Fig. 1 bis 11 erläutert.

15

[0169] In dieser Ausführungsform wurden sechs Arten von Beispielen E1 bis E6 als die Produkte der vorliegenden Erfindung und drei Arten von Vergleichsbeispielen C1 bis C3 als die in Tabelle 1 tabellarisch dargestellten Elektrodenpastenmaterialien hergestellt.

20

Tabelle 1

(Massenprozent)

Proben-Nr.	Organisches Bindemittel und Harz	CuO-Pulver	Zwischen-summe	Zusatzstoffe
Beispiel E1	35,0	65,0	100,0	CaO:5
Beispiel E2	35,0	65,0	100,0	CaO:10
Beispiel E3	35,0	65,0	100,0	CaO:15
Beispiel E4	35,0	65,0	100,0	MgO:5
Beispiel E5	35,0	65,0	100,0	MgO:10
Beispiel E6	35,0	65,0	100,0	SrO:10
Vergleichsbeispiel C1	35,0	65,0	100,0	keine
Vergleichsbeispiel C2	35,0	65,0	100,0	BaO:5
Vergleichsbeispiel C3	35,0	65,0	100,0	Ti:5

25

30

35

40

45

50

[0170] Die Elektrodenpastenmaterialien der Beispiele E1 bis E6 enthalten alle CuO als den Hauptbestandteil, und wenigstens eines einer Mischung eines keramischen Materials, welches eine dielektrische Schicht und CuO bildet, ein Schmelzpunkt-beschränkendes Material zur Verhinderung oder Beschränkung des Schmelzen des CuO und ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes der Mischung.

55

[0171] Mit anderen Worten enthält das Elektrodenpastenmaterial der Beispiele E1 bis E3 CaCO₃, das sich in CaO als das Schmelz-beschränkende Material umwandelt. Das Elektrodenpastenmaterial der Beispiele E4 und E5 enthält MgO als das Schmelzpunkt-erhöhende Material. Das Elektrodenpastenmaterial des Beispiels E6 enthält SrCO₃, das sich in SrO als das Schmelzpunkt-erhöhende Material umwandelt.

60

[0172] Das Schmelz-beschränkende und das Schmelzpunkt-erhöhende Material werden in den Vergleichsbeispielen C1 bis C3 nicht zugegeben, aber in C2 und C3 werden andere Zusätze zugegeben.

[0173] Im Einzelnen wurde Cu-Pulver (durchschnittlicher Partikeldurchmesser 0,5 bis 2 µm) und Zusätze (CaO, MgO, SrO usw.) in Mischungsverhältnissen, wie in Tabelle 1 dargestellt, mit einem organischen Bindemittel, hergestellt durch Lösen von Ethylcellulose in Terpineol und einem Harzmittel (Acrylharz, Arakylharz, Docellharz usw.) gemischt und geknetet, um die Pastenmaterialien herzustellen. Jedoch werden CaCO₃ und SrCO₃, um CaO bzw. SrO zu erhalten, in Verhältnissen zugegeben, die von den entsprechenden chemischen Formeln berechnet wurden (hiernach ist das für CaO und SrO gleich).

65

[0174] Eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise wurde auf die folgende Weise unter Verwendung jeder die-

DE 101 64 354 A 1

ser Elektrodenpasten hergestellt. In dieser Ausführungsform war jedoch die Anzahl der Aufschichtungen der dielektrischen keramischen Schichten 3, so dass der Abschnitt der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise einfach beobachtet werden konnte.

[0175] Als Erstes wurde ein Grünblatt durch Formen des keramischen Materials in Blätter mit einem Abstreichmesser verfahren erhalten.

[0176] Pulver von Bleioxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Niobiumoxid, Strontiumcarbonat usw., wurden als die Hauptausgangsmaterialien der dielektrischen keramischen Schicht eingewogen, um so eine gewünschte Zusammensetzung zu erhalten. Unter Berücksichtigung des Verdampfens des Bleis wurde der Bleigehalt etwa 1 bis 2% höher als der stöchiometrische Anteil an der Mischungszusammensetzung eingewogen. Die Mischung wurde trocken unter Verwendung eines Mischers gemischt, und dann bei 800°C bis 900°C kalziniert.

[0177] Reines Wasser und ein Dispersionsmittel wurden zu dem so kalzinierten Pulver gegeben, um eine Aufschlämmung zu bilden. Die resultierende Aufschlämmung wurde unter Verwendung einer Perlühle feucht pulverisiert. Nachdem das Pulverisat getrocknet und entfettet ist, wird ein Lösungsmittel, ein Bindemittel, ein Weichmacher, ein Dispersionsmittel usw. zugegeben und unter Verwendung einer Kugelmühle gemischt. Die resultierende Aufschlämmung wurde im Vakuum entschäumt und ihre Viskosität wurde, während die Aufschlämmung innerhalb eines Vakuumgeräts unter Verwendung eines Rührers gerührt wurde, eingestellt.

[0178] Als Nächstes wurde die Aufschlämmung unter Verwendung eines Abstreichmessers in ein Grünblatt mit einer vorbestimmten Stärke geformt.

[0179] Nach der Regenerierung wird das Grünblatt, um rechtwinkelige Elemente mit einer vorbestimmten Größe zu ergeben, unter Verwendung einer Presse gestanzt oder unter Verwendung einer Schneidevorrichtung geschnitten.

[0180] Als Nächstes wurde das Elektrodenpastenmaterial 2 aus jedem der Beispiele E1 bis E6 und der Vergleichsbeispiele C1 bis C3 auf einer der Oberflächen von zwei Grünblättern nach dem Formen als ein Muster durch Siebruck aufgedrückt. In dieser Ausführungsform war die Druckstärke 15 µm. Die Zeichnung zeigt ein Beispiel des Grünblatts nach dem Drucken des Musters.

[0181] Ein anderes Grünblatt 11, auf welches das Elektrodenpastenmaterial nicht gedrückt wurde, wurde zugegeben, und diese drei Grünblätter 11 wurden, wie in der Zeichnung gezeigt, derartig aufgeschichtet, dass das Elektrodenpastenmaterial 2 alternierend die rechten und die linken Oberflächen erreicht.

[0182] Nach dem Verbinden wurde das aufgeschichtete Produkt in eine vorbestimmte Größe geschnitten.

[0183] Als Nächstes wurde das geschichtete Produkt zum Entfetten bei 500°C für 7 Stunden an der Luft stehen gelassen, und dann einem Metallisierungsverfahren unterzogen.

[0184] Das Metallisierungsverfahren ist das Verfahren, welches das CuO im Elektrodenpastenmaterial in einer reduzierenden Atmosphäre bei einer relativ niedrigen Temperatur zu Cu reduziert. In dieser Ausführungsform, da das keramische Material Blei zumindest vom Gesichtspunkt der chemischen Formel her enthält, wurde die reduzierende Atmosphäre auf eine Temperatur knapp unter 326°C, als dem eutektischen Punkt von Blei und Kupfer, eingestellt und die Reduktion durchgeführt.

[0185] Dann wurde ein Backverfahren zum innigen Verbacken des geschichteten Produkts durchgeführt. Die Backtemperatur kann in Abhängigkeit von der Art des dielektrischen keramischen Schicht bildenden keramischen Materials geändert werden, und wird in dieser Ausführungsform auf 950°C festgesetzt. Diese Einstellungs-Atmosphäre wird als die Atmosphäre festgesetzt, in welcher die Oxidation des Cu gering ist, und das Oxid des Vorrichtungsabschnitts so wenig wie möglich reduziert wird. Die Reduktionskraft ist geringer als die des Metallisierungsverfahrens, und der Sauerstoffpartialdruck ist in Abhängigkeit von der Backtemperatur verschieden. In dieser Ausführungsform war der Sauerstoffpartialdruck bei 950°C etwa 10^{-4} atm.

[0186] Eine Seitenelektrode und eine Außenelektrode werden in Abhängigkeit von der Art des Produkts angebracht. In dieser Ausführungsform wurde der Schnitt des geschichteten Produkts (dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise 1), innig verbacken wie in **Fig. 2** gezeigt, beobachtet. Die Beobachtungsposition ist in **Fig. 2** in der Mitte des Schnitts entlang einer Linie III-III.

[0187] Die Verteilung von Cu und O in dem Schnitt wurde unter Verwendung eines EPMA bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, einer Stromstärke von 1×10^{-7} A, einer Pixelanzahl von 256×256 , 20 ms pro Pixel und einer 700-fachen Vergrößerung beobachtet und gemessen.

[0188] Die **Fig. 3** bis 11 stellen schematische Skizzen der beobachteten Ergebnisse dar. In den Zeichnungen wurden die Abschnitte schraffiert, welche eine relativ hohe Konzentration haben.

[0189] Der oberer Teil jeder Zeichnung stellt die Verteilung des Elementarbestandteils Cu, und der untere Teil die Verteilung des Elementarbestandteils O an der gleichen Stelle dar.

[0190] Aus den **Fig. 9** bis 11 ist ersichtlich, dass der Zerfall der Elektrodenschicht in den Vergleichsbeispielen C1 bis C3 stark ist, und das eine Absonderung von Cu, als des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht existiert. Im Gegensatz dazu wurde, wie aus den **Fig. 3** bis 8 ersichtlich, innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht in den Beispielen E1 bis E6 eine Absonderung von Cu nicht beobachtet, oder war geringer. Es kann von daher verstanden werden, dass eine Absonderung von Cu durch die Zugabe von CaO, als des Schmelz-beschränkenden Materials, oder von MgO oder SrO, als des Schmelzpunkt-erhöhenden Materials, unterdrückt werden kann.

[0191] Jedoch kann, aufgrund der Verteilung des Elementarbestandteils O in allen Beispielen E1 bis E6, verstanden werden, dass O ebenfalls in den Abschnitten verteilt ist, die ursprünglich Cu umfassten. Mit anderen Worten, verhindert die Zugabe von CaO oder MgO oder SrO nicht die Oxidation on Cu.

[0192] Mit anderen Worten, wurde wenigstens ein Teil des Cu, als des leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches die Elektrode bildet, in der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise 1 oxidiert.

[0193] In der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise 1 der Beispiele E1 bis E6, wurde die Verteilung von Ca, als dem Elementarbestandteil, welcher das Schmelzbeschränkende Material bildet, oder die Verteilung von Mg oder Sr, als dem Elementarbestandteil, welcher das Schmelzpunkt-erhöhende Material bildet, innerhalb und in der Nähe (Grenz-

DE 101 64 354 A 1

abschnitt zur dielektrischen keramischen Schicht **11**) der Elektrodenschicht **2** in der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise **1** der Beispiele E1 bis E6 beobachtet.

Ausführungsform 2

[0194] Diese Ausführungsform verwendet Beispiele E1 bis E3 und Vergleichsbeispiel C1 der Ausführungsform 1 als typische Beispiele, ändert den Sauerstoffpartialdruck auf etwa 10^{-5} atm und stellt die dielektrischen Vorrichtungen in Schichtbauweise unter den ansonsten unveränderten restlichen Bedingungen her. Die Verteilungen der Elementarbestandteile Cu und O in dem Schnitt jedes geschichteten Produkts, wurden in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 1 gemessen. Die **Fig. 12** bis 15 stellen die Beobachtungsergebnisse dar. 5

[0195] Wie in diesen Zeichnungen gezeigt, kann eine Absonderung des Elementarbestandteils Cu innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht nur in den geschichteten Produkten unterdrückt werden, die das CaO-haltige Elektrodenpastenmaterial in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 1 enthalten. 10

Ausführungsform 3

15

[0196] Diese Ausführungsform verwendet Beispiele E1 bis E3 und Vergleichsbeispiel C1 der Ausführungsform 1 als typische Beispiele, ändert den Sauerstoffpartialdruck im Backverfahren auf etwa 10^{-6} atm und stellt die dielektrischen Vorrichtungen in Schichtbauweise unter den ansonsten unveränderten restlichen Bedingungen her. Die Verteilungen der Elementarbestandteile Cu und O im Schnitt jedes geschichteten Produkts wurden in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 1 gemessen. Die **Fig. 16** stellt die Beobachtungsergebnisse des Vergleichsbeispiel C1 dar. 20

[0197] Wenn der Sauerstoffpartialdruck im Backverfahren, wie in der Zeichnung gezeigt, auf etwa 10^{-6} atm geändert wurde, wurde eine Absonderung des Elementarbestandteils Cu nicht nur in den Beispielen E1 bis E3, sondern auch in dem geschichteten Produkt, hergestellt mit Elektrodenpastenmaterial des Vergleichsbeispiels C1, nicht beobachtet. 25

[0198] Es kann aus diesem Ergebnis verstanden werden, dass die Absonderung des Elementarbestandteils Cu im Beispiel 1 aus der Abschwächung der reduzierenden Bedingungen während der Backens herrührt. Nebenbei bemerkt, ist der Unterschied im Grad der Oxidation zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht weit größer als die der Beispiele 1 und 2 (was aus dem Vergleich des Elementarbestandteils O in **Fig. 3** bis 16 verstanden werden kann). 25

[0199] Die Region (Weite) mit einer geringen Verteilung von O ist in ihrer Gesamtheit größer (weiter) als die Region (Weite) mit einer hohen Verteilung von Cu. 30

Ausführungsform 4

35

[0200] Diese Ausführungsform misst die Verteilung der Elementarbestandteile Cu und Ti der unter Verwendung des Elektrodenpastenmaterials des Vergleichsbeispiels C3 der Ausführungsform 1 hergestellten dielektrischen Vorrichtung. Das Ergebnis ist in **Fig. 17** und 18 gezeigt. Das Phasengleichgewichtsdiagramm von Cu und Ti ist in **Fig. 19** gezeigt. Es ist aus der Verteilung der Elementarbestandteile Cu und Ti ersichtlich, dass die Ursache der Absonderung eine Mischung von Cu und Ti ist, da Titan (Ti) in dem Absonderungsabschnitt von Cu in der dielektrischen keramischen Schicht existiert. Es ist außerdem aus dem Phasengleichgewichtsdiagramm von Cu und Ti ersichtlich, dass mehrere Zusammensetzungszenen, welche das Schmelzphänomen des Cu-Schmelzpunktes senken, d. h. 1.083°C , bei dem eutektischen Punkt von etwa 880°C nahe dem von Cu existieren: 70%. 40

[0201] Es kann daher verstanden werden, dass die Mischung von Cu und Ti als Ursache der Absonderung innerhalb der dielektrischen, keramischen Schicht vermutlich eine Cu-Ti-Legierung ist, und es ist bevorzugt, um die Absonderung von Cu zu verhindern, dass eine Senkung des Schmelzpunktes aufgrund des eutektischen Gemisches nicht existiert. 45

45

Ausführungsform 5

50

[0202] In dieser Ausführungsform wurden die folgenden ergänzenden Experimente für die Beispiele E1, E2, E4 bis E6 und Vergleichsbeispiel C1 in Ausführungsform 1 durchgeführt.

[0203] Eine kleine Menge (20%) von PbO, das bei einer hohen Temperatur in den Bestandteilen des keramischen Materials eine flüssige Phase bildet und die Backeigenschaften aktiviert, wurden zum CuO als dem Elektrodenbestandteil und den Zusatzstoffen (CaO, MgO, SrO) in der Zusammensetzung jedes Elektrodenpastenmaterials gegeben, und eine thermische Analyse wurde durchgeführt (Tg-DTA). Die Atmosphäre zu diesem Zeitpunkt war Luft. Die Ergebnisse werden in den **Fig. 20** bis 24 gezeigt. Die Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) ist auf der Abszisse und die Masse (mg) und Kalorien sind in diesen Zeichnungen auf der Ordinate aufgetragen. 55

[0204] Wie in den **Fig. 20** bis 24 gezeigt, existiert, wenn kein Zusatzstoff zum Elektrodenpastenmaterial des Vergleichsbeispiels 1 gegeben wurde, ein endothermischer Höchstwert im Temperaturbereich von 1.000 bis 1.050°C und der Phasenübergang (Schmelzen) bildet sich aus. Im Gegensatz dazu wurde in den Beispielen E1 und E2, zu welchen CaO zugegeben wurde, wie in **Fig. 20** und 21 gezeigt, die endothermische Reaktion, d. h. das Schmelzen, in diesem Temperaturbereich unterdrückt. 60

[0205] Die **Fig. 25** und 26 sind die Phasengleichgewichtsdiagramme, wenn der Zusatzstoff nicht zugegeben wird (Material des Vergleichsbeispiels C1), und wenn der Zusatzstoff, auf der Grundlage der Phasenübergangstemperatur (1.000 bis 1.050°C) der Materialien der Beispiele E9 und E5, in welchen MgO zugegeben wurde, und dem Beispiel E6, in welchem SrO zugegeben wurde, in einem Bereich von 5 und 10 Masseprozent. 65

[0206] In diesen Zeichnungen stellt die Abszisse die zugegebene Menge von MgO oder SrO dar, und die Ordinate stellt die Temperatur dar.

[0207] Ein Phasengleichgewichtsdiagramm eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems wird, für das Material

DE 101 64 354 A 1

des Systems zu dem, wie in **Fig. 25** gezeigt, MgO zugesetzt wird, erstellt. Wenn 10 Masseprozent SrO zugesetzt werden, steigt auch die Endothermie-Ausgangstemperatur.

[0208] Das CaO- und MgO-haltige Material in Beispiel E1, dass Absonderung und Diffusion des Cu unterdrückt, unterdrückt die endotherme Reaktion bei 1.000 bis 1.050°C, oder erhöht die Temperatur. Wie in **Fig. 26** gezeigt, wenn 10

5 Masseprozent SrO wie im Beispiel 6 enthalten sind, wird die endothermische Reaktion bei 1.000 bis 1.050°C höher, als wenn SrO nicht zugegeben wird. Es kann aus dieser Tatsache auch verstanden werden, dass die Absonderung von Cu im Beispiel E6, wie in **Fig. 8** gezeigt, unterdrückt werden kann.

[0209] Selbst obwohl die endothermische Reaktions-(Schmelz-)temperatur 1.000 bis 1.050°C ist, entspricht diese Temperatur wegen der folgenden Faktoren (1) bis (3) nicht immer absolut der Reaktionstemperatur innerhalb der jeweiligen dielektrischen keramischen Schicht. Daher ist nur ein relativer Vergleich in Abhängigkeit von Existenz/Abwesenheit der Zusatzstoffe wirkungsvoll.

15 (1) In den vorher angegebenen Ergebnissen der thermischen Analyse (Tg-DTA), ist die Temperatursteigerungsrate 5°C/min. und die sich ergebenen Daten erhöhen sich zu einer höheren Temperaturseite als die tatsächliche Reaktionstemperatur.

(2) Von der Flüssigphase, die eine Rolle in der Unterstützung des Backens der dielektrischen keramischen Schicht spielt, ist die an der Reaktion mit der Elektrode beteiligte Menge nicht bekannt, und der tatsächliche Schmelzpunkt unterscheidet sich vom Schmelzpunkt in diesem Beispiel.

(3) Wenn Cu₂O und CuO gemischt werden, fällt der Schmelzpunkt, im Vergleich wenn nur CuO allein verwendet wird, oder Cu₂O allein verwendet wird, weiter.

20 [0210] Mit anderen Worten, wenn die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise durch Zugabe des Zusatzstoffes zur Unterdrückung der endothermischen Reaktion bei 1.000 bis 1.050°C innerlich angepasst wird, kann das vom Schmelzen des eutektischen Materials von Cu (CuO, Cu₂O) oder Cu (CuO, Cu₂O) und PbO, oder der Erhöhung der Reaktionstemperatur des Elektrodenpastenmaterials resultieren, wobei die Absonderung und Diffusion von Cu-Oxid in die dielektrische keramische Schicht unterdrückt werden kann.

Ausführungsform 6

30 [0211] Diese Ausführungsform stellt ein Beispiel eines piezoelektrischen Stellglieds dar, hergestellt unter Verwendung des Elektrodenpastenmaterials in Ausführungsform 1 angegebenen Elektrodenpastenmaterials **1**.

[0212] Das piezoelektrische Stellglied **10**, wird hergestellt durch, wie in **Fig. 27** gezeigt, alternierendes Erzeugen von inneren Elektrodenschichten (Elektrodenschichten) **21** und **22** für Positiv und Negativ innerhalb einer piezoelektrischen Schicht (dielektrischen keramischen Schicht) **11**. Eine, **21**, der inneren Elektrodenschichten ist so angeordnet, dass sie zu einer, **101**, der Seitenflächen freiliegt, während die andere innere Elektrodenschicht **22** so angeordnet ist, dass sie zu der anderen Seitenfläche **102** freiliegt. Die Außenelektroden **31** und **32** sind auf den Seitenflächen **101** und **102** der piezoelektrischen Vorrichtung **10** durch Backen von Silber in einer derartigen Weise gebildet, dass die Endabschnitte der freiliegenden inneren Elektrodenschichten **21** bzw. **22** elektrisch verbunden werden.

[0213] Gebackenes Silber, das die Außenelektroden **31** und **32** bildet, die durch Backen einer Ag-Paste gebildet werden, haben eine Zusammensetzung, die aus Ag (97%) und einem Glasfrittenbestandteil (3%) besteht, wie später beschrieben werden wird.

[0214] Die Außenelektroden sind entsprechend an die Außenlektroden **31** und **32** durch Verwendung eines Harzes mit Silber (in der Zeichnung nicht gezeigt) gebunden. Das Silber-Harz zur Verbindung der Außenlektroden hat eine Zusammensetzung, die zu 80% aus Ag und zu 20% aus Epoxidharz besteht.

45 [0215] In dem piezoelektrischen Stellglied **10** ist der Mittelabschnitt in Schichtrichtung ein Steuerabschnitt **111**, Abschnitte, die so angeordnet sind, dass sie den Steuerabschnitt einfassen sind Pufferabschnitte **112**, und Abschnitte, die so angeordnet sind, dass sie ferner die Pufferabschnitte **112** einfassen sind Blindabschnitte **113**.

[0216] Es ist bemerkenswert, dass die Paste aus Beispiel E1 der Ausführungsform 1 als das Elektrodenpastenmaterial zur Ausbildung der inneren Elektrodenschichten **21** und **22** verwendet wurde. Da es daher möglich wurde zu verhindern, dass das Cu, welches die inneren Elektrodenschichten **21** und **22** bildet, schmilzt und während des Backens in die dielektrische keramische Schicht **11** der oberen und unteren Schichten eindringt, konnte das innige Verbacken unter einer Backbedingung durchgeführt werden, die vorteilhaft für die Leistungsfähigkeit der dielektrischen keramischen Schicht **11** ist.

[0217] Folglich hat die dielektrische keramische Schicht **11** genügend hervorragende Eigenschaften, und die Absonderung der Cu-haltigen Verbindung in die dielektrische keramische Schicht **11** kann unterdrückt werden. Auch der Abfall der Merkmale der dielektrischen keramischen Schicht und das Auftreten von Rissen, die von der Absonderung von Cu innerhalb der dielektrischen keramischen Schicht herrühren, kann ausreichend unterdrückt werden.

[0218] Daher ist das resultierende piezoelektrische Stellglied **10** wirtschaftlich und ermöglicht der dielektrischen keramischen Schicht ihre Merkmale vollständig aufzuweisen.

60

Ausführungsform 7

[0219] Diese Ausführungsform erläutert den Fall, in dem sowohl eine Ca-Verbindung als auch eine Mg-Verbindung zu dem Elektrodenpastenmaterial gegeben wurden, im Vergleich zu dem Fall, in dem nur die Ca-Verbindung oder nur die Mg-Verbindung hinzugegeben wurde.

[0220] Um die Unterschiede klarzustellen, wird ein Vergleich in dem Bereich angestellt in dem der CuO-Gehalt in dem Elektrodenpastenmaterial **62** Masseprozent ist, sich Fehlstellen in der Elektrodenschicht entwickeln, die Stärke nicht einfach ansteigt und wahrscheinlich Absonderung auftritt. Das Elektrodenpastenmaterial enthält ebenfalls insgesamt 38

DE 101 64 354 A 1

Masseprozent eines organischen Bindemittels und eines Harzmittels.

[0221] Ferner wurden 5 Masseprozent Zusatzstoffe zu insgesamt 100 Masseteilen CuO hinzugegeben, dem organischen Bindemittel und dem Harzmittel des Elektrodenpastenmaterials. Der Fall in dem 2,5 Masseprozent MgO und 2,5 Masseprozent CaO als die Zusatzstoffe hinzugegeben wurden ist Probe 1. Der Fall in dem 5 Masseprozent nur von MgO hinzugegeben wurde ist Probe 2, und der Fall in dem 5 Masseprozent CaO hinzugegeben wurde ist Probe 3. Das Herstellungsverfahren des Elektrodenpastenmaterials ist das gleiche wie das von Ausführungsform 1. 5

[0222] Als Nächstes werden die aus dem keramischen Material hergestellten Grünblätter aufgeschichtet, wobei zwischen ihnen das Elektrodenpastenmaterial in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 1 eingefügt, und dann innig verbackt werden. Die Anzahl der Aufschichtungen ist 100 Schichten. Daher wird dabei eine 10 mm-starke dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise erhalten. 10

[0223] **Fig. 28** und **29** zeigen schematisch die Verteilung von Mg und Ca in Probe 1, und **Fig. 30** zeigt schematisch die Verteilung von Cu in Probe 3. In den Zeichnungen sind die Abschnitte schraffiert, welche eine relativ hohe Konzentration haben.

[0224] In Probe 1 (welche 2,5 Masseprozent MgO und 2,5 Masseprozent CaO enthält) wurden, in der gleichen Weise wie in dem dreischichtigen Produkt des Beispiels 1 überhaupt keine Diffusion und Absonderung des Elementarbestandteils Cu in die dielektrische keramische Schicht beobachtet, und auch Risse traten nicht auf. Wie aus den **Fig. 28** und **29** klar ersichtlich ist, ist der Elementarbestandteil Mg innerhalb der Elektrodenschicht **2** verteilt, und der Elementarbestandteil Ca ist in der Grenzfläche zwischen der dielektrischen keramischen Schicht **11** und der Elektrodenschicht **2** oder in dem Abschnitt der dielektrischen keramischen Schicht **11** in der Nähe der Grenzfläche verteilt. 15

[0225] Im Gegensatz dazu wurden in der Probe 2 (welche nur 5 Masseprozent MgO enthält) Absonderung und Diffusion des Elementarbestandteils Cu in die dielektrische Schicht in der gleichen Weise wie in Probe 1 nicht beobachtet. Jedoch waren, wenn der Endabschnitt der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach dem Backen hochgezogen wurde, vier von sechs Proben aufgrund ihrer eigenen Masse in zwei Teile gebrochen. Bei allen diesen in zwei Teile gebrochenen vier Proben, war an der Grenzfläche zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht eine Absonderung aufgetreten. 20

[0226] In Probe 3 andererseits (welche 5 Masseprozent CaO enthält), trat die Diffusion des Elementarbestandteils Cu viel stärker auf, als in dem in **Fig. 30** gezeigten dreischichtigen geschichteten Produkt der Ausführungsform 1. Jedoch trat keine Absonderung der dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise auf. 25

[0227] Es kann aus diesen vorher angegebenen Ergebnissen verstanden werden, dass die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise einfacher unter Verwendung des Pastenmaterials zu dem sowohl MgO als auch CaO gegeben wurden (Probe 1), als unter Verwendung der Pastenmaterialien zu denen nur MgO oder nur CaO gegeben wurde (Proben 2 und 3), hergestellt werden kann. 30

[0228] Es kann von den in den **Fig. 28** bis **30** gezeigten Ergebnissen abgeschätzt werden, dass beide Elementarbestandteile Mg und Ca die Diffusion und Absonderung des Elektrodenmaterials unterdrücken, und dass die Verbindung des Elementarbestandteils Ca mit dem keramischen Material reagiert und die Bindungsstärke zwischen der dielektrischen keramischen Schicht und der Elektrodenschicht erhöht. 35

Ausführungsform 8

[0229] In dieser Ausführungsform wurde die Leistungsfähigkeit (elektrostatische Kapazität) der in Ausführungsform 7 hergestellten drei Arten Proben (Proben 1 bis 3) gemessen. 40

[0230] Die elektrostatische Kapazität der Probe 1 ist 312 nF ($n = \text{Nano} = 10^{-9}$).

[0231] In Probe 2 konnte keine Messung durchgeführt werden, da eine Absonderung zwischen der Elektrodenschicht und der dielektrischen keramischen Schicht in allen der verbleibenden Proben zum Zeitpunkt des Backens und Zerkleinern der äußeren Peripherie zum Anbringen der äußeren Elektrode auftrat. 45

[0232] In Probe 3 ist, obwohl die Messung versucht wurde, das Ergebnis in der Größenordnung von pF ($p = 10^{-12}$) und blieb im gleichen Bereich wie der Fehlerbereich, und der Wert stieg kaum an.

[0233] Es kann von den vorher angegebenen Ergebnissen verstanden werden, dass, wenn die Cu-Menge in dem Pastenmaterial auf 62 Masseprozent gesenkt wird und das Pastenmaterial, in dem sich Fehlstellen entwickeln, verwendet wird, die elektrostatische Kapazität normalerweise nur dann erhalten werden kann, wenn sowohl MgO: 2,5 Masseprozent als auch CaO: 2,5 Masseprozent wie in Probe 1 hinzugegeben werden. Der Grund warum Probe 1 eine derartig hohe Leistungsfähigkeit hat, ist vermutlich der, weil Diffusion und Ablösung von Cu unterdrückt werden können, wenn sowohl MgO als auch CaO hinzugegeben werden, und genügende Bindung erreicht werden kann. 50

[0234] Nebenbei bemerkt, kann das Material der Seitenflächenelektrode in den vorhergehenden Beispielen neben Ag jedes von Cu, Pt, Ni und Pd enthalten. 55

[0235] Obwohl diese Ausführungsform ein piezoelektrisches Stellglied darstellt, können keramische Kondensatoren in Schichtbauweise in hervorragender Qualität unter Verwendung des hervorragenden, vorher beschriebenen Elektrodenpastenmaterials ebenso erhalten werden.

Ausführungsform 9

60

[0236] Diese Ausführungsform verwendet die in der Tabelle 2 gezeigten Proben E7 bis E15, ändert aber den Sauerstoffpartialdruck im Backverfahren auf etwa 10^{-5} atm. Dreischichtige geschichtete Produkte wie die dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise wurden auf die gleiche Weise wie in der Ausführungsform 1 hergestellt, wobei die restlichen Bedingungen unverändert blieben. Die Verteilung des Elementarbestandteils Cu im Schnitt jedes geschichteten Produkts wird auf die gleiche Weise wie in der Ausführungsform 1 gemessen. 65

Proben E8 bis E10: Zusatzstoff = CaO

[0237] In Probe E8 tritt Diffusion des Elementarbestandteils Cu in der gleichen Weise wie in **Fig. 12** auf, aber die Ab-

DE 101 64 354 A 1

sonderung in dem PZT-Material ist begrenzt.

[0238] In Probe E9 wird jedoch die Absonderung des Elementarbestandteils Cu in das PZT-Material beobachtet.

[0239] In Probe E10 kann sowohl die Absonderung als auch die Diffusion des Elementarbestandteils Cu in der gleichen Weise wie in **Fig. 14** unterdrückt werden, aber der spezifische elektrische Widerstand steigt drastisch an. Während 5 zum Beispiel der spezifische elektrische Widerstand in Probe E8 $4,5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ ist, ist er in Probe E10 $1,8 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$.

[0240] Daher ist die Zugabemenge von CaO bevorzugt von 1 bis 15 Masseprozent.

Proben E7, E11, E12, E15: Zusatzstoff = MgO

[0241] In Probe E7 kann Absonderung und Diffusion in der gleichen Weise wie in **Fig. 6** unterdrückt werden. Es kann 10 aus diesen Ergebnissen in Kombination mit dem Ergebnis der Probe E8 verstanden werden, dass, selbst wenn der Hauptbestandteil die Mischung aus CuO-Pulver und Cu-Pulver ist, die Wirkung der Unterdrückung der Absonderung und Diffusion die gleiche bleibt.

[0242] Wenn die Verteilung des Elementarbestandteils Mg in Probe E7 beobachtet wird, wird Mg innerhalb der Elektrodenbeschichtung in der gleichen Weise wie in **Fig. 28** beobachtet.

[0243] Die Absonderung des Elementarbestandteils Cu wird in Probe E11 auch nicht beobachtet. Wenn die Verteilung 15 des Elementarbestandteils Mg zu diesem Zeitpunkt beobachtet wird, kann es nicht nachgewiesen werden.

[0244] Mit anderen Worten, selbst wenn die Zugabemenge von MgO eine so geringe Menge ist, dass sie nicht nachgewiesen werden kann, kann es die Absonderung des Elementarbestandteils Cu ausschließen und die Diffusion unterdrücken.

[0245] Auch in Probe E12 kann die Absonderung und Diffusion des Elementarbestandteils Cu unterdrückt werden.

[0246] Auch in Probe E15 kann die Absonderung und Diffusion des Elementarbestandteils Cu unterdrückt werden. Jedoch steigt der spezifische elektrische Widerstand der Elektrode drastisch an. Der spezifische elektrische Widerstand jeder Elektrode ist $2,5 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ in E7, $3,0 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ in E11, $7,2 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ in E12 und $2,5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ in E15. Daher ist 20 die zugesetzte Menge an MgO bevorzugt von 0,2 bis 20 Masseprozent.

Proben E13 und E14: Zusatzstoff = SrO

[0247] In Probe E13 wird, wie in **Fig. 34** gezeigt, die Diffusion des Elementarbestandteils Cu beobachtet, aber die Absonderung in die PZT-Probe kann unterdrückt werden.

[0248] Im Gegensatz dazu, kann in Probe E14 die Absonderung von Cu in das PZT-Material beobachtet werden.

[0249] Daher ist die zugesetzte Menge an SrO bevorzugt von 10 bis 15 Masseprozent.

30

Tabelle 2

(Masseprozent)

Proben-Nr.	Organisches Bindemittel und Harz	CuO-Pulver	Cu-Pulver	Zwischensumme	Zusatzstoffe
E7	35,0	35,0	30,0	100,0	MgO:1
E8	33,0	37,0	30,0	100,0	CaO:3
E9	33,0	37,0	30,0	100,0	CaO:1
E10	33,0	37,0	30,0	100,0	CaO:20
E11	33,0	37,0	30,0	100,0	MgO:0,2
E12	33,0	37,0	30,0	100,0	MgO:20
E13	33,0	37,0	30,0	100,0	Sr:15
E14	33,0	36,0	31,0	100,0	Sr:5
E15	33,0	36,0	31,0	100,0	MgO:25

55

Ausführungsform 10

[0250] Wenn die thermische Analyse in dem Fall, in dem die zugesetzte Menge an SrO 5 Masseprozent ist, in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 5 durchgeführt wird, ist die Anfangstemperatur der Endothermie etwa 1.008°C . Es kann von diesem Ergebnis verstanden werden, dass die Zugabe von SrO die eutektische Reaktion verursachen kann. Wenn jedoch die Zugabemenge 10 Masseprozent ist, wird die Temperatur höher (1.010°C bis 1.012°C) als wenn kein Zusatzstoff hinzugegeben wird, und SrO kann als das Schmelzpunkt-erhöhende Material in einem Bereich hinzugegeben werden in dem die Zugabemenge gering ist.

[0251] Als Nächstes wird Cu_2O mit einem Pb-haltigen PZT-Material gemischt und die Mischung in einer N_2 -Atmosphäre thermisch untersucht. Das Ergebnis wird in **Fig. 35** gezeigt.

[0252] Der Unterschied zur Ausführungsform 5 liegt im Material und der Atmosphäre.

[0253] Wenn Cu_2O mit dem Pb-haltigen PZT-Material gemischt wird, kann bei 50 Masseprozent ein Wert von 959°C

DE 101 64 354 A 1

erreicht werden. Wenn 5 Masseprozent CaO oder MgO zu dieser Zusammensetzung hinzugegeben werden, tritt, wenn CaO hinzugegeben wird, der endothermische Höchstwert nicht klar auf.

[0254] Wenn MgO hinzugegeben wird, steigt, wie in **Fig. 35** gezeigt, die Anfangstemperatur der Endothermie an (von 959°C auf 972°C). 5

[0255] Es kann von dem vorher angegebenen Ergebnis verstanden werden, dass der Oxidationszustand des Elektrodenmaterials die gleiche Wirkung sowohl bei Cu₂O als auch bei CuO zur Verfügung stellt.

Ausführungsform 11

[0256] Diese Ausführungsform stellt als die dielektrische Vorrichtung ein 10 mm-starkes geschichtetes Produkt unter Verwendung der Proben E16 bis E21 in Tabelle 3 in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 9 her. Die Anzahl der Schichtenbildung der dielektrischen keramischen Schicht ist 100 Schichten. Die Verteilung des Elementarbestandteils Cu jedes geschichteten Produkts wird in der gleichen Weise wie in Ausführungsform 1 gemessen. 10

[0257] Ein zusammenwirkendes Material 1 oder 2 wird, wie in der Tabelle 3 tabellarisch dargestellt, zu dem Elektrodenpastenmaterial dieser Ausführungsform gegeben. 15

[0258] Um das zusammenwirkende Material 1 herzustellen, wird als Erstes ein Pulver des Hauptausgangsmaterials der dielektrischen keramischen Schicht, wie etwa Bleioxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Niobiumoxid, Strontiumcarbonat oder Ähnliches, eingewogen, um eine gewünschte Zusammensetzung in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 1 zu erhalten. Unter Berücksichtigung des Verdampfens des Bleis wurde der Bleigehalt etwa 1 bis 2% höher als der stöchiometrische Anteil an der Mischungszusammensetzung eingewogen. Die Mischung wurde trocken unter Verwendung eines Mischers gemischt, und dann bei 800°C bis 900°C kalziniert. Das kalzinierte Pulver wurde pulverisiert, um das zusammenwirkende Material 1 zur Verfügung zu stellen. 20

[0259] Das Herstellungsverfahren für das zusammenwirkende Material 2 basiert auf dem Herstellungsverfahren des zusammenwirkenden Materials 1. Es wird nämlich das Bleioxid weggelassen und die Kalzinierungstemperatur wird auf 1.450°C gesetzt, wobei die restlichen Bedingungen unverändert bleiben. Derartig wird das zusammenwirkende Material 2 erhalten. 25

[0260] Das Messergebnis der Verteilung des Elementarbestandteils Cu ist wie folgt. In den Proben E16 bis E19, zu denen das zusammenwirkende Material 1 zu dem Mg-haltigen Pastenmaterial gegeben wurde, konnte keine Diffusion und Absonderung beobachtet werden. Der gebundene Zustand ist in Probe E18, zu der 15 Masseprozent des zusammenwirkenden Materials gegeben wurde, relativ gut. Von den acht hergestellten Proben ist keine in Teile zerbrochen. 30

[0261] In Probe E19, zu der 25 Masseprozent des zusammenwirkenden Materials 1 gegeben wurde, trat eine Unterbrechung der Elektrode auf.

[0262] In Probe E20, welche das Pastenmaterial verwendet, zu dem 10 Masseprozent SrO und 5 Masseprozent des zusammenwirkenden Materials 1 hinzugegeben wurde, trat Diffusion von Cu in der gleichen Weise wie in E13 auf, aber Absonderung konnte nicht beobachtet werden. 35

[0263] In Probe E21, welche das Pastenmaterial verwendet, zu dem 5 Masseprozent CaO und 5 Masseprozent des zusammenwirkenden Materials 2 hinzugegeben wurden, trat zu einem bestimmten Maße Diffusion von Cu auf, aber die Absonderung von Cu konnte in der gleichen Weise wie in E1 der Ausführungsform 1 nicht beobachtet werden.

[0264] Wie vorher beschrieben, kann die Diffusionsbeschränkende Wirkung und die Absonderungs-verhindernde Wirkung in dem Elektrodenpastenmaterial beobachtet werden, zu dem das zusammenwirkende Material 1 oder 2 hinzugegeben wird. 40

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

(Masseprozent)

Proben-Nr.	Organisches Bindemittel und Harz	CuO-Pulver	Cu-Pulver	Zwischen-summe	Zusatzstoffe	zusammenwirkendes Material
E16	35,0	35,0	30,0	100,0	MgO:1	zusammenwirkendes Material 1:0,5
E17	35,0	35,0	30,0	100,0	MgO:1	zusammenwirkendes Material 1:1
E18	33,0	36,0	31,0	100,0	MgO:1	zusammenwirkendes Material 1:15
E19	34,0	35,0	31,0	100,0	MgO:1	zusammenwirkendes Material 1:25
E20	35,0	34,0	31,0	100,0	SrgO:10	zusammenwirkendes Material 1:5
E21	33,0	35,0	32,0	100,0	CaO:5	zusammenwirkendes Material 2:5
E22	35,0	-	65,0	100,0	MgO:1	zusammenwirkendes Material 1:1

60

Ausführungsform 12

[0265] Die Verfahrensschritte von Ausführungsform 11 werden in der gleichen Weise durchgeführt, um geschichtete Produkte mit einer Stärke von 10 mm unter Verwendung von Probe E22, tabellarisch dargestellt in Tabelle 3, mit der Ausnahme, dass das Entfettungsverfahren angewendet wird, herzustellen. Dieses Entfettungsverfahren wird durchgeführt, in dem die Proben bei 500°C für etwa einen Monat in einer N₂-Atmosphäre stehen.

[0266] Nachdem jede Probe entfettet wurde, wird der Zustand der Elektrode beobachtet. Im Ergebnis wird gefunden, dass obwohl der äußere periphere Abschnitt teilweise oxidiert ist, die Elektrode in ihrer Gänze nicht oxidiert ist (als Cu verbleibt). Wenn jede Probe in der gleichen Weise wie in der Ausführungsform 11 gebacken wird, ist teilweise die Dif-

DE 101 64 354 A 1

fusion des Elementarbestandteils Cu in der gleichen Weise wie in **Fig. 33** zu beobachten, aber Absonderung ist nicht zu beobachten.

[0267] Diese Erfindung bezieht sich auf eine dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, die ein Elektrodenmaterial, wie etwa Cu, an ein keramisches Material unter Verwendung eines wirtschaftlichen Nicht-Edelmetallmaterials wie etwa Cu ausreichend binden kann, und vollständig die Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht ausnützt, ein Herstellungsverfahren dafür und ein Elektrodenpastenmaterial. 5

[0268] In einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise **1**, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten **11** und Elektrodenschichten **2** und innigen Verbacken des geschichteten Produkts, wobei die Elektrodenschicht **2** hauptsächlich aus einem elektrisch-leitfähigem Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur besteht, als jene der keramischen Materialien, welche die keramische Schicht **11** bilden. Eine Absonderung der Materialien, einschließlich des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, tritt an einem zwischen die nebeneinanderliegenden positiven und negativen Elektrodenschichten eingefügten Abschnitt in der dielektrischen keramischen Schicht **11** nicht auf. 10

Patentansprüche

15

1. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, wobei die Elektrodenschicht hauptsächlich aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene von keramischen Materialien, welche die keramische Schicht bilden, hergestellt ist, und eine Absonderung der Materialien, einschließlich des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, an einem zwischen die nebeneinanderliegenden positiven und negativen Elektrodenschichten eingefügten Abschnitt in der dielektrischen keramischen Schicht nicht auftritt. 20

2. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 1, wobei wenigstens ein Teil des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials oxidiert ist. 25

3. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 1, wobei eine Verbindungsschicht, hergestellt aus einem Material, welches die dielektrischen Eigenschaften der dielektrischen keramischen Schicht hat, zwischen die dielektrische Schicht und die Elektrodenschicht eingefügt wird.

4. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 3, wobei die Verbindungsschicht durch Ersetzen eines Teils der Bestandteile, welche die dielektrische keramische Schicht bilden, mit anderen Atomen gebildet wird. 30

5. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 3, wobei die Verbindungsschicht als Ca gebildet ist, und in die dielektrische Schicht diffundiert.

6. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 3, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial eines von Cu, Ni oder einer Mischung von Cu und Ni und/oder ihrer Legierungen ist. 35

7. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 1, wobei die dielektrische keramische Schicht PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur umfasst.

8. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 7, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial eines von Cu, einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches wenigstens umfasst: 40

einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts;

einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial, und ihr Verbinden miteinander; 45

einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und

einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschrittes;

wobei ein geschichtetes Produkt welches in der Elektrodenschicht, als ihren Hauptbestandteil, ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, ein Schmelz-beschränkendes Material, zur Beschränkung des Schmelzens eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials enthält, welches im fünften Schritt vorhanden ist oder gebildet wird, kurz vor dem fünften Schritt hergestellt wird. 50

10. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches wenigstens umfasst:

einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts;

einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial, und ihr Verbinden miteinander; 60

einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und

einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschrittes;

wobei ein geschichtetes Produkt welches in der Elektrodenschicht ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des ke- 65

DE 101 64 354 A 1

ramischen Materials als ihren Hauptbestandteil enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials enthält, welches im fünften Schritt gebildet wird, oder einer Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und einem Schmelzpunkt-erhöhenden Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material enthält, kurz vor dem fünften Schritt gebildet wird.

11. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches wenigstens umfasst:

10 einen ersten Schritt des Ausbildens eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform; einen zweiten Schritt des Aufbringens eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts;

15 einen dritten Schritt des Aufschichtens der Grünblätter mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial, und ihr Verbinden miteinander;

20 einen vierten Schritt des Entfettens eines derartig verbundenen, aufgeschichteten Produkts; und einen fünften Schritt des innigen Verbackens der Materialien in der Elektrodenschicht und der Materialien in der dielektrischen keramischen Schicht innerhalb des gleichen Verfahrensschrittes;

25 wobei ein geschichtetes Produkt, welches in der Elektrodenschicht ein elektrisch-leitfähiges Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials als ihren Hauptbestandteil enthält, und ferner, wenigstens in der Elektrodenschicht, entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials enthält, welches im fünften Schritt gebildet wird, oder einer Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und einem Schmelzpunkt-erhöhenden Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material, und einem Diffusionsbeschränkenden Material zur Beschränkung der Diffusion des Oxids des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials in das Grünblatt enthält, da die Elementarbestandteile des Diffusionsbeschränkenden Materials selbstständig in das Grünblatt des fünften Schritts diffundieren, kurz vor dem fünften Schritt gebildet wird.

30 12. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches die Schritte umfasst:

Ausbilden eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform;

35 Aufbringen eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner ein Schmelz-beschränkendes Material zur Beschränkung des Verschmelzens eines während des innigen Verbackens gebildeten Oxis des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials mit dem Grünblatt enthält;

40 Aufschichten der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial; und

inniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs.

13. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches die Schritte umfasst:

Ausbilden eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform;

45 Aufbringen eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner entweder ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxis des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches beim innigen Verbacken gebildet wird, oder eine Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material und ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes des Oxis des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und in das keramische Material gemischten Materialien enthält;

50 Aufschichten der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial; und

inniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs.

55 14. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten von dielektrischen keramischen Schichten und von Elektrodenschichten, welches die Schritte umfasst:

Ausbilden eines Grünblatts durch Formen eines keramischen Materials in eine Blattform;

60 Aufbringen eines Elektrodenpastenmaterials auf wenigstens eine der Oberflächen des Grünblatts, wobei das Elektrodenpastenmaterial, als seinen Hauptbestandteil, ein Oxid eines elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit einer höheren freien Enthalpie für die Bildung eines Metalloxids bei einer Backtemperatur als jene des keramischen Materials enthält, und ferner wenigstens ein Schmelzpunkt-erhöhendes Material zur Erhöhung des Schmelzpunktes eines Oxis des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials, welches beim innigen Verbacken gebildet wird, oder des Schmelzpunktes einer Verbindung zwischen dem Oxid und dem keramischen Material, oder des Schmelzpunktes des Oxis des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und in das keramische Material gemischten Materialien und einem Diffusions-beschränkenden Material zur Beschränkung der Diffusion des Oxis des elektrisch-leitfähigen Nichtmetallmaterials in das Grünblatt, enthält, da die Elementarbestandteile des Diffusionsbeschränkenden Materials während des innigen Verbackens selbstständig in das Grünblatt diffundieren;

DE 101 64 354 A 1

Aufschichten der Grünblätter mit dem aufgebrachten Elektrodenpastenmaterial; und inniges Verbacken des resultierenden Verbundstoffs.

15. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 9, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial eines von Cu, Ni oder einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen ist. 5

16. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 9, wobei die dielektrische keramische Schicht PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur umfasst. 10

17. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 16, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial eines von Cu oder einer Mischung von Cu und Ni oder ihrer Legierungen ist. 10

18. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 9, wobei das Schmelz-beschränkende Material eine Ca-Verbindung ist. 10

19. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 18, wobei die Ca-Verbindung $CaCO_3$ oder CaO ist. 10

20. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 19, wobei, wenn der Gehalt der Elektrodenbeschichtung ausschließlich des $CaCO_3$ oder CaO 100 Masseprozent ist, $CaCO_3$ oder CaO in einem Mengenbereich enthalten ist, welcher über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO. 15

21. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 10, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material ein Material ist, welches entweder eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Verbindung zwischen dem keramischen Material und einem Oxid des elektrisch-leitfähigen Materials umfasst oder mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material oder mit einem Reaktionsmaterial, welches ein Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials umfasst, reagiert, und welches einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat, oder ein Material ist, welches, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, eine Änderung des eutektischen Schmelzpunktes aufweist, in welcher der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxyds des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert, und welches einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat. 20

22. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 10, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des keramischen Materials und einem Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials umfasst, bei einer Temperatur nicht höher als $680^\circ C$ reagiert, oder mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials und einem in das keramische Material gemischten Material, oder mit einem Reaktionsmaterial, welches ein Oxid des elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterials umfasst, und das einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat, oder einem Material, welches eine Änderung eines eutektischen Schmelzpunktes aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxyds des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert, und welcher sich zu einem der Materialien mit einem höheren Schmelzpunkt als der des Reaktionsmaterials ändert, oder dieses erzeugt. 30

23. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 10, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material eine Mg-Verbindung oder eine Sr-Verbindung ist. 35

24. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 23, wobei die Mg-Verbindung MgO und die Sr-Verbindung $SrCO_3$ ist. 40

25. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 23, wobei, wenn die Menge der Elektrodenbeschichtung ausschließlich des MgO oder der Elektrodenbeschichtung ausschließlich des MgO und des Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, das MgO in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Masseprozent enthalten ist. 45

26. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 24, wobei, wenn der Gehalt Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des $SrCO_3$ oder des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des $SrCO_3$ und des Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, das $SrCO_3$ in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Masseprozent, berechnet als SrO , enthalten ist. 50

27. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 11, wobei das Diffusions-beschränkende Material eine Ca-Verbindung ist. 55

28. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 27, wobei die Ca-Verbindung $CaCO_3$ oder CaO ist. 55

29. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 28, wobei, wenn der Gehalt der Elektrodenbeschichtung ausschließlich des $CaCO_3$ oder CaO und des Schmelzpunkt-erhöhenden Materials 100 Masseprozent ist, $CaCO_3$ oder CaO in einem Bereich von 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent, berechnet als CaO, enthalten ist. 60

30. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 9, wobei ein bestimmtes Elektrodenpastenmaterial auf beiden Oberflächen der Grünblätter aufgetragen wird, und die Grünblätter mit dem aufgetragenen Elektrodenpastenmaterial aufgeschichtet werden, während sie elektrisch-leitfähiges Pulver oder Dünnschicht einfassen, und dann innig verbacken werden. 65

31. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierende Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenbeschichtungen, wobei die Elektrodenbeschichtung aus einem elektrisch-leitfähigen Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene

DE 101 64 354 A 1

eines keramischen Materials, welches hauptsächlich die keramische Schicht bildet hergestellt ist, und wobei, wenn eine gerade Bezugslinie rechtwinklig jede der dielektrischen keramischen Schicht durchquert, und zwei Elektroden-
5 schichten ober- und unterhalb der dielektrischen keramischen Schicht angenommen werden, ein Abschnitt auf der geraden Bezugslinie existiert, welche die B enthaltende Elektrodenschicht mit dem Mittelpunkt verbindet, der eine Ca-Menge pro Volumeneinheit größer als A + B enthält, wobei A eine Ca-Menge pro Volumeneinheit, enthalten an
10 einem Mittelpunkt in der Mitte der dielektrischen keramischen Schicht in einer der Stärke folgenden Richtung, ist, und B eine Ca-Menge pro Volumeneinheit, enthalten in entweder der oberen oder unteren Elektrodenschicht, ist.
15 32. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, wobei die Elektrodenschicht hauptsächlich aus einem elektrisch-leitfähig-
20 higen Nicht-Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene eines keramischen Materials, welches hauptsächlich die keramische Schicht bildet, hergestellt ist, und die Elektrodenschicht Mg als ihren Elementarbestandteil enthält.
25 33. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigem Nicht-
30 Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene eines keramischen Materials, welches hauptsächlich die keramische Schicht bildet, hergestellt ist, und wobei der Mg-Gehalt pro Volumeneinheit in der Elektrodenschicht höher als ein Mittelwert des Mg-Gehalts pro Volumeneinheit in der dielektrischen keramischen Schicht ist.
35 34. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und Elektrodenschichten, wobei die Elektrodenschicht aus einem elektrisch-leitfähigem Nicht-
40 Edelmetallmaterial mit höherer freier Enthalpie für die Bildung von Metalloxiden bei einer Backtemperatur als jene eines keramischen Materials, welches hauptsächlich die keramische Schicht bildet, hergestellt ist, und wobei der Sr-
45 Gehalt pro Volumeneinheit in der Elektrodenschicht höher als ein Mittelwert des Sr-Gehalts pro Volumeneinheit in der dielektrischen keramischen Schicht ist.
50 35. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 31, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edelmetallmaterial eines von Cu, Ni oder einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen ist.
36. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 31, wobei die dielektrische keramische Schicht PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur umfasst.
37. Dielektrische Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 36, wobei das elektrisch-leitfähige Nicht-Edel-
55 metallmaterial eines von Cu, einer Mischung von Cu und Ni und ihrer Legierungen ist.
38. Elektrodenpastenmaterial zur Bildung einer Elektrodenschicht in einer dielektrischen Vorrichtung in Schicht-
60 bauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und der Elektroden-
65 schichten, wobei das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als seinen Hauptbestandteil besteht, und ein Schmelz-
70 beschränkendes Material zur Beschränkung des Verschmelzens eines Kupferoxids mit der dielektrischen keramischen Schicht während des innigen Verbackens enthält.
75 39. Elektrodenpastenmaterial zur Bildung einer Elektrodenschicht in einer dielektrischen Vorrichtung in Schicht-
80 bauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und der Elektroden-
85 schichten, wobei das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als seinen Hauptbestandteil besteht, und ein Schmelzpunkt-
90 erhöhendes Material zur Erhöhung eines Schmelzpunktes des Kupferoxids oder eines Schmelzpunktes einer Ver-
95 bindung zwischen dem Kupferoxid und dem keramischen Material, welches die dielektrische keramische Schicht bildet, oder von Schmelzpunkten von in das keramische Material gemischten Materialien und dem Kupfer-
100 oxid während des innigen Verbackens enthält.
105 40. Elektrodenpastenmaterial zur Bildung einer Elektrodenschicht in einer dielektrischen Vorrichtung in Schicht-
110 bauweise, gebildet durch alternierendes Aufschichten dielektrischer keramischer Schichten und der Elektroden-
115 schichten, wobei das Elektrodenpastenmaterial aus CuO als seinen Hauptbestandteil besteht, und ein Schmelz-
120 punkt-erhöhendes Material zur Erhöhung eines Schmelzpunktes des Kupferoxids oder eines Schmelzpunktes einer Ver-
125 bindung zwischen dem Kupferoxid und dem keramischen Material, welches die dielektrische keramische Schicht bildet, oder Schmelzpunkten von in das keramische Material gemischten Materialien und dem Kupferoxid während des innigen Verbackens, und ein Diffusions-beschränkendes Material zur Beschränkung der Diffusion des Kupferoxids in die dielektrische keramische Schicht während des innigen Verbackens, enthält, wobei die Bestandteile des Diffusions-beschränkenden Materials während des innigen Verbackens selbstständig in die dielektrische keramische Schicht diffundieren.
130 41. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 38, wobei die dielektrische keramische Schicht PZT als ein Oxid mit hauptsächlich einer $Pb(Zr,Ti)O_3$ -Perovskitestruktur umfasst.
135 42. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 38, wobei das Schmelz-beschränkende Material eine Ca-Verbindung ist.
140 43. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 42, wobei die Ca-Verbindung $CaCO_3$ oder CaO ist.
145 44. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 43, wobei, wenn die Menge der Elektrodenschicht ausschließlich des $CaCO_3$ oder CaO 100 Masseprozent ist, $CaCO_3$ oder CaO in einem Bereich, der über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO, enthalten ist.
150 45. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 39, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material entweder ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem keramischen Material und einem Kupferoxid, oder mit einem Reaktionsmaterial zwischen dem Kupferoxid und einem Reaktionsmaterial hergestellt aus dem Kupferoxid, und ei-
155 nen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterial hat, oder ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes vom eutektischen Typ aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Oxi-
160 des Elementarbestandteils des Reaktionsmaterials, existiert,

DE 101 64 354 A 1

und welcher einen höheren Schmelzpunkt als den des Reaktionsmaterials hat.

46. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 39, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material entweder ein Material ist, welches eine Änderung des Schmelzpunkts eines vollständigen Festkörperlöslichkeitssystems aufweist, wenn es mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des keramischen Materials und eines Kupferoxids umfasst, bei einer Temperatur niedriger als 680°C, oder mit einem Reaktionsmaterial, welches eine Mischung des Kupferoxids und eines in das keramische Material gemischten Materials umfasst, oder mit einem Reaktionsmaterial, welches das Kupferoxid, und einen höheren Schmelzpunkt als den der Reaktionsmaterialien hat, reagiert, oder ein Material ist, welches eine Änderung eines Schmelzpunktes vom eutektischen Typ aufweist, wenn es mit einem der Reaktionsmaterialien reagiert, in welchem der eutektische Punkt mit dem Reaktionsmaterial in einem Bereich einer Menge, der über 0 Masseprozent bis 5 Masseprozent ist, berechnet als die Menge des Kupferoxids, existiert, und welcher sich zu einem Material mit einem höheren Schmelzpunkt als den der Reaktionsmaterialien ändert, oder dieses erzeugt. 5

47. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 39, wobei das Schmelzpunkt-erhöhende Material eine Mg-Verbindung oder eine Sr-Verbindung ist.

48. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 47, wobei die Mg-Verbindung MgO und die Sr-Verbindung SrCO₃ ist. 15

49. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 48, wobei die Menge des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des MgO oder des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des MgO und des Diffusions-beschränkenden Materials als 100 Masseprozent ist, das MgO in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 20 Masseprozent, berechnet als CaO, enthalt. 20

50. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 48, wobei, wenn der Gehalt Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des SrCO₃ oder des Elektrodenpastenmaterials ausschließlich des SrCO₃ und des Diffusions-beschränkenden Materials 100 Masseprozent ist, SrCO₃ in einer Menge im Bereich von 10 bis 15 Masseprozent, berechnet als SrO, enthalten ist. 25

51. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 40, wobei das Diffusions-beschränkende Material in dem Elektrodenpastenmaterial eine Ca-Verbindung ist.

52. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 51, wobei die Ca-Verbindung CaCO₃ oder CaO ist.

53. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 52, wobei, wenn die Menge der Elektrodenschicht ausschließlich des CaCO₃ oder CaO 100 Masseprozent ist, CaCO₃ oder CaO in einem Bereich, der über 1 Masseprozent bis 15 Masseprozent ist, berechnet als CaO, enthalten ist. 30

54. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 38, welches ferner ein zusammenwirkendes Material enthält, welches wenigstens eine Sorte der die dielektrische keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile enthält.

55. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 38, welches ferner ein zusammenwirkendes Material, welches im Wesentlichen aus dem gleichen Material besteht, welches die dielektrische keramische Schicht bildet, enthält.

56. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 54, wobei die Menge des zusammenwirkenden Materials weniger als 25 Masseprozent ist. 35

57. Elektrodenpastenmaterial nach Anspruch 54, wobei die Menge des zusammenwirkenden Materials nicht größer als 15 Masseprozent ist.

58. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 9, wobei das Elektrodenpastenmaterial ein zusammenwirkendes Material enthält, welches wenigstens eine Sorte der die dielektrische keramische Schicht bildenden Hauptbestandteile enthält. 40

59. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 58, wobei das Elektrodenpastenmaterial ein zusammenwirkendes Material enthält, welches im Wesentlichen aus dem gleichen Material besteht, welches die dielektrische keramische Schicht bildet.

60. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 58, wobei die Menge des zusammenwirkenden Materials weniger als 25 Masseprozent ist. 45

61. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Vorrichtung in Schichtbauweise nach Anspruch 58, wobei die Menge des zusammenwirkenden Materials nicht höher als 15 Masseprozent ist.

Hierzu 22 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig.1

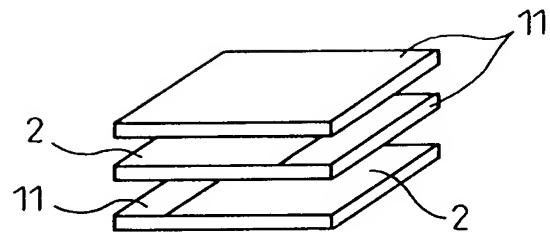


Fig.2

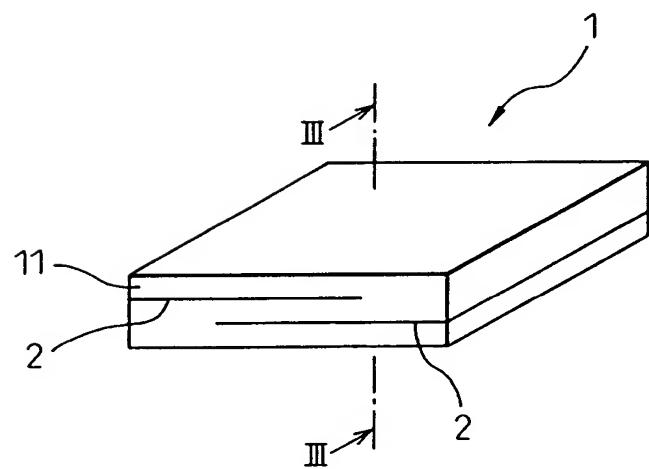
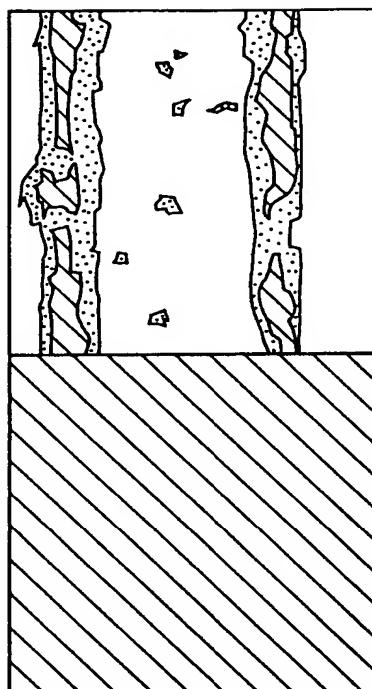


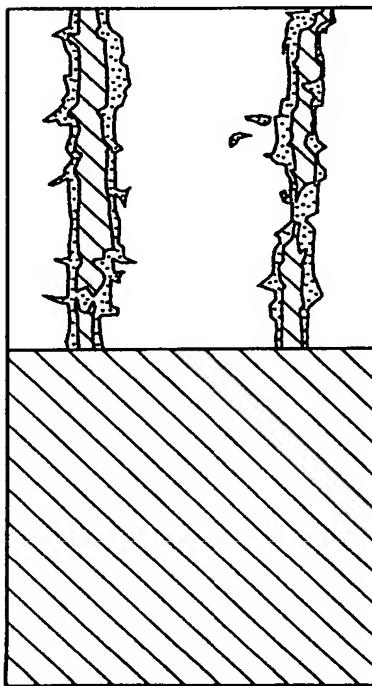
Fig.3



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

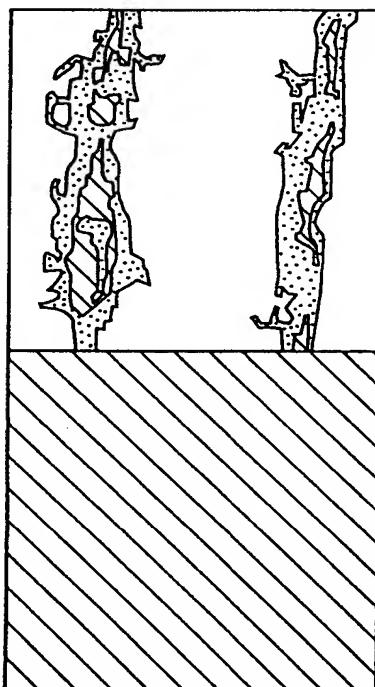
Fig.4



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

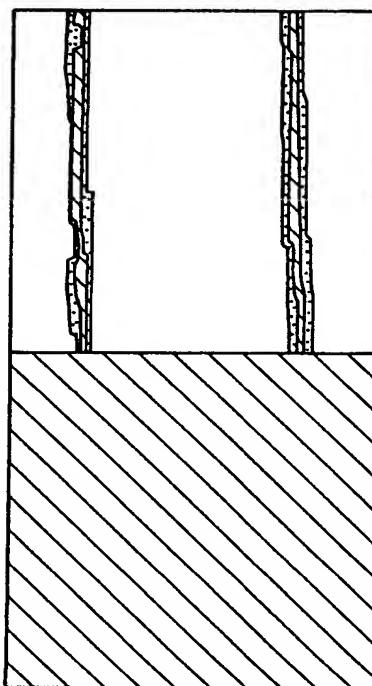
Fig.5



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

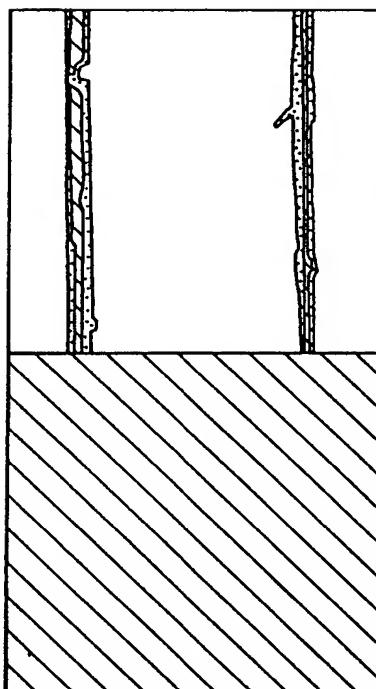
Fig.6



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

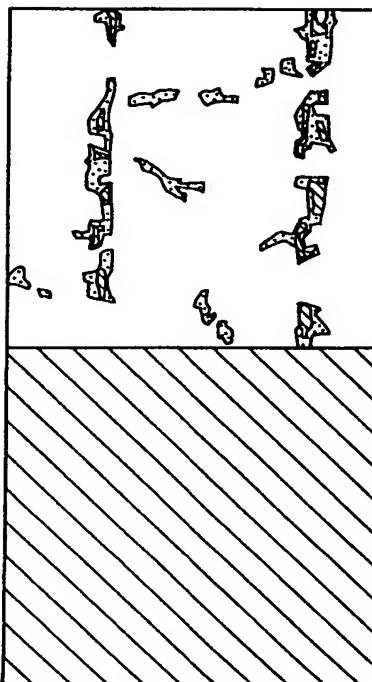
Fig.7



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

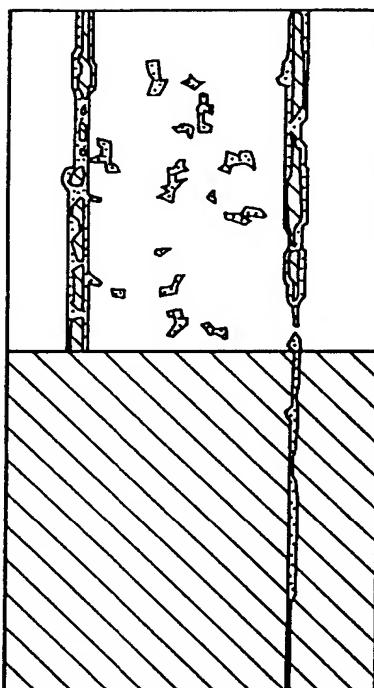
Fig.8



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

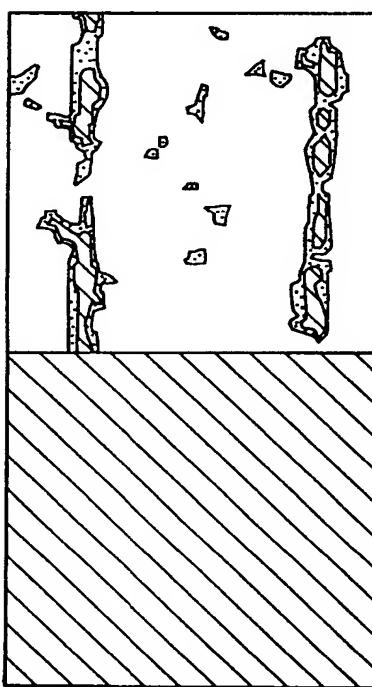
Fig.9



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

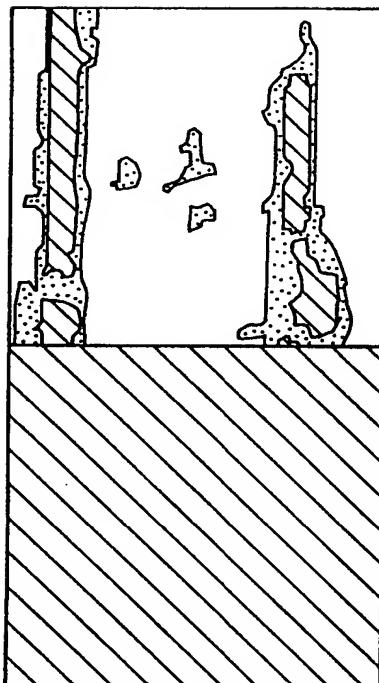
Fig.10



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

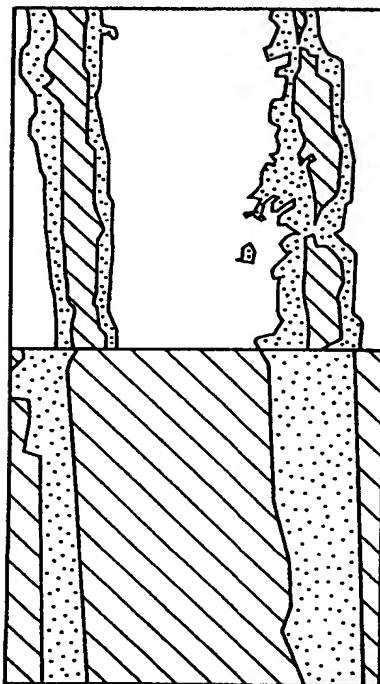
Fig.11



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

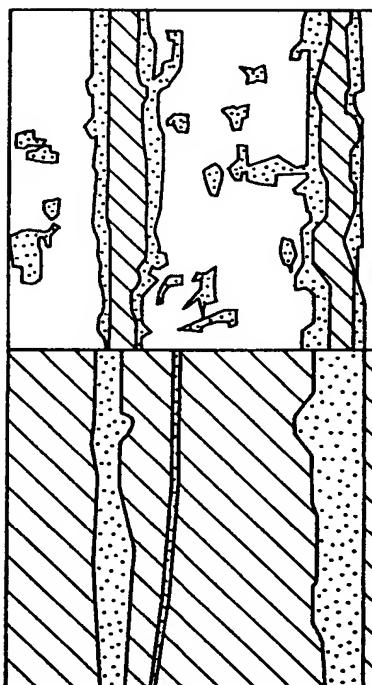
Fig.12



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

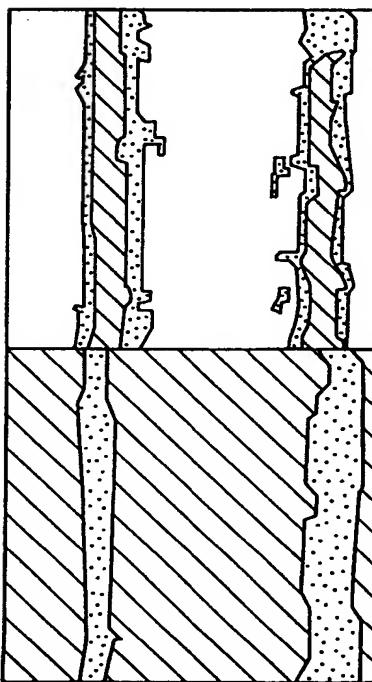
Fig.13



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

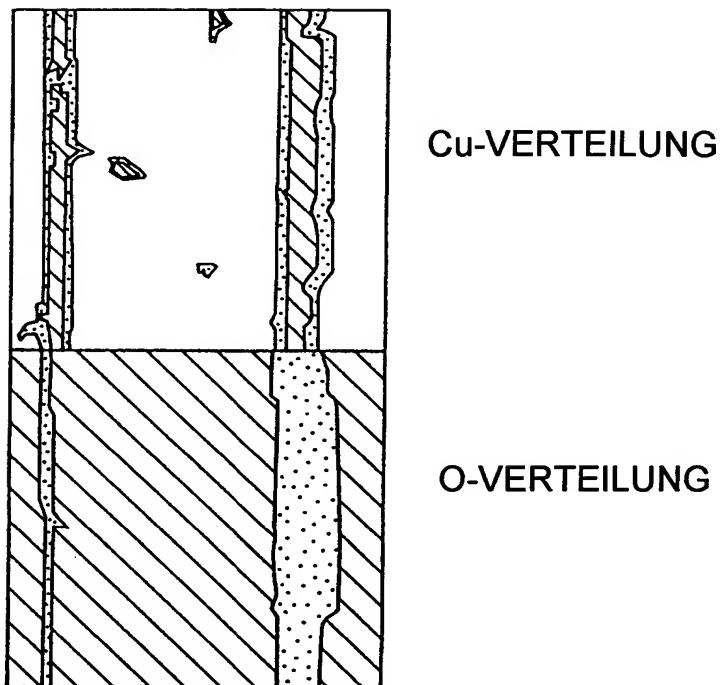
Fig.14



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

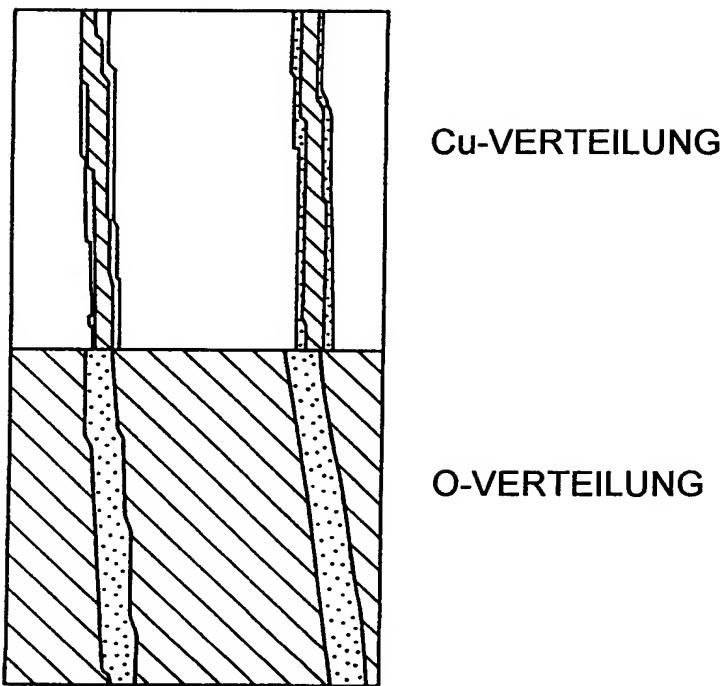
Fig.15



Cu-VERTEILUNG

O-VERTEILUNG

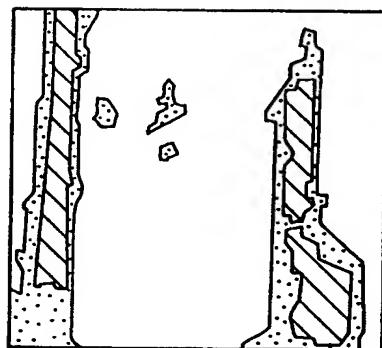
Fig.16



Cu-VERTEILUNG

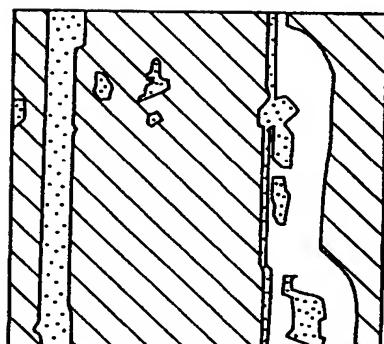
O-VERTEILUNG

Fig.17



Cu-VERTEILUNG

Fig.18



Ti-VERTEILUNG

Fig. 19.

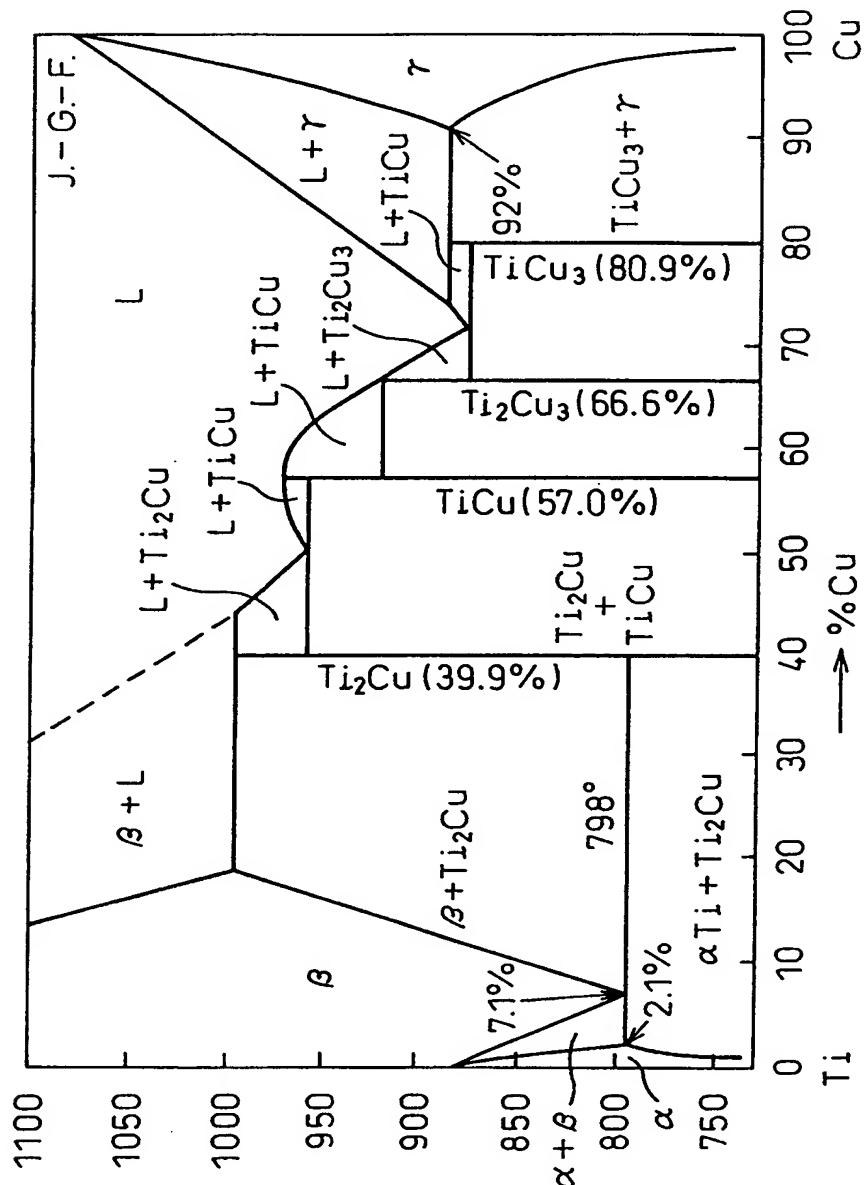


Fig. 20

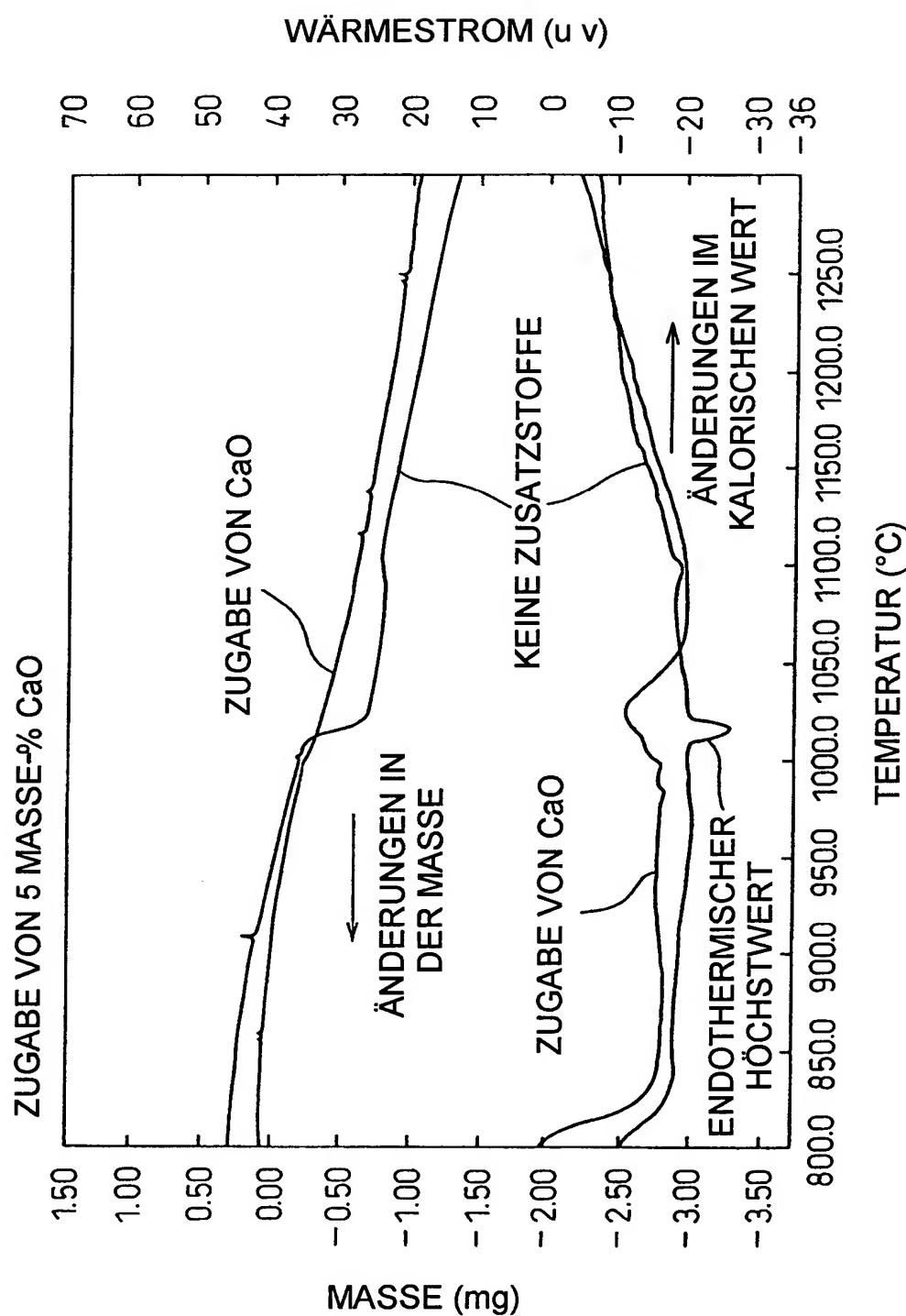


Fig. 21

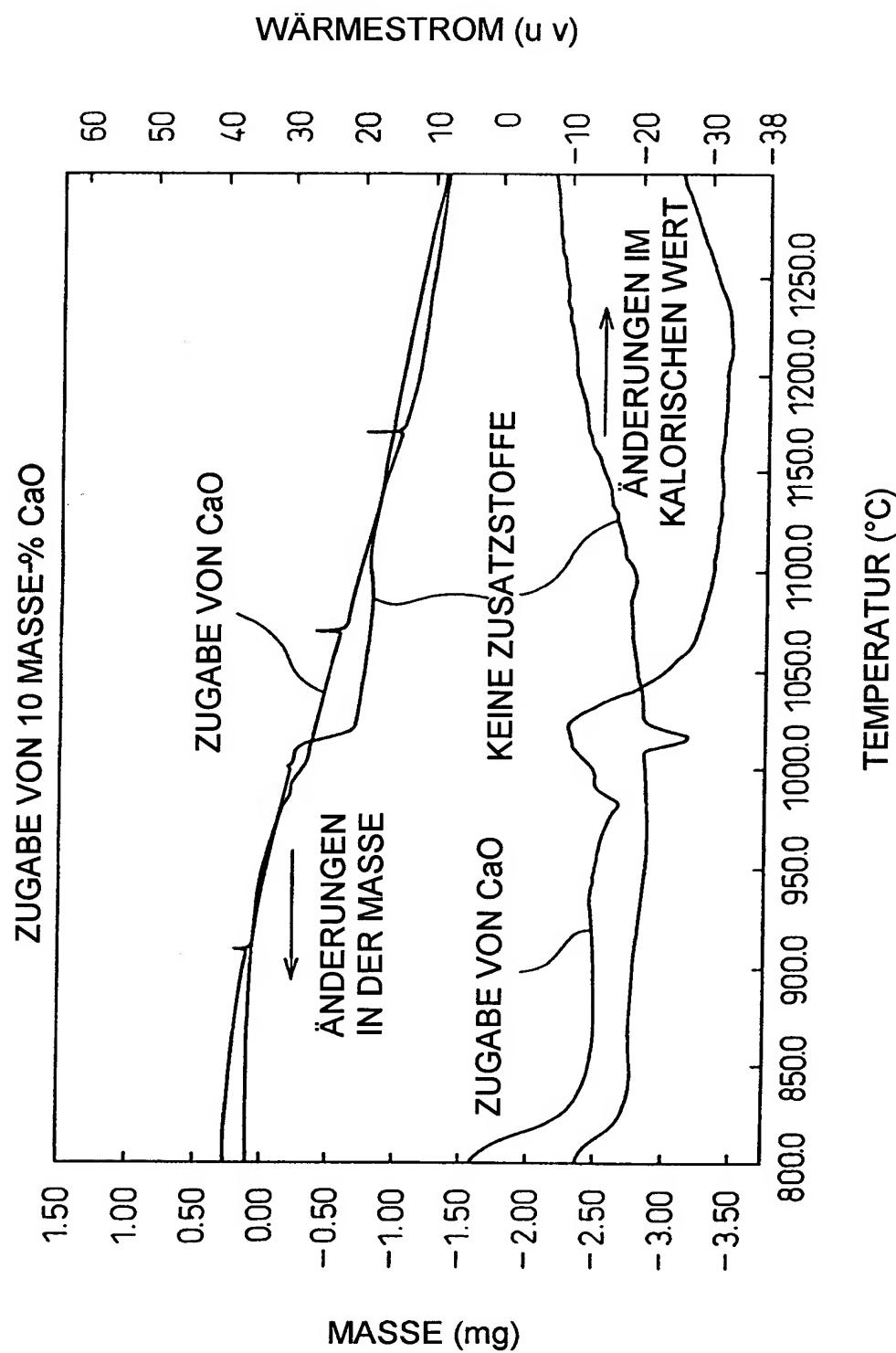


Fig. 22

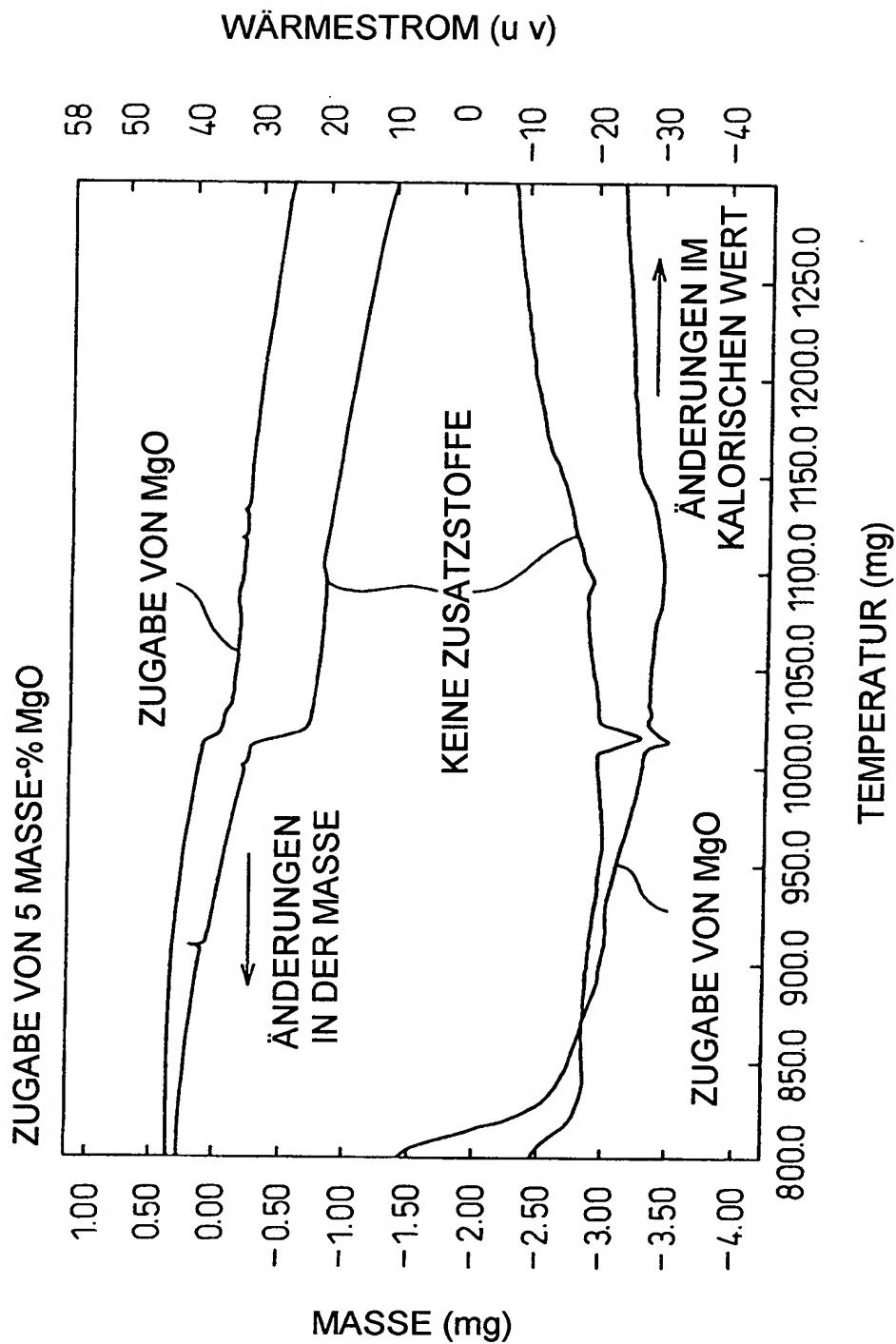


Fig. 23

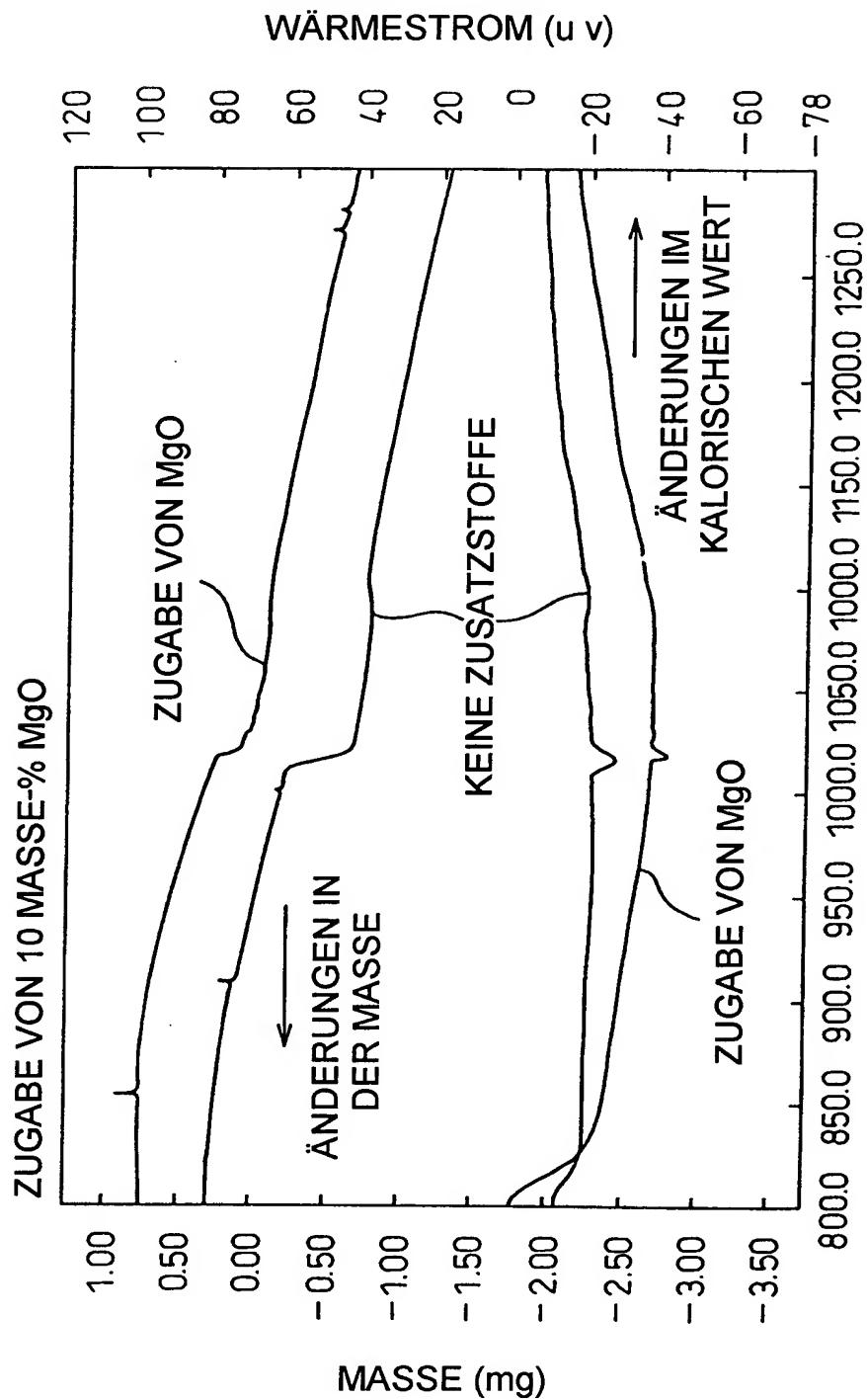


Fig. 24

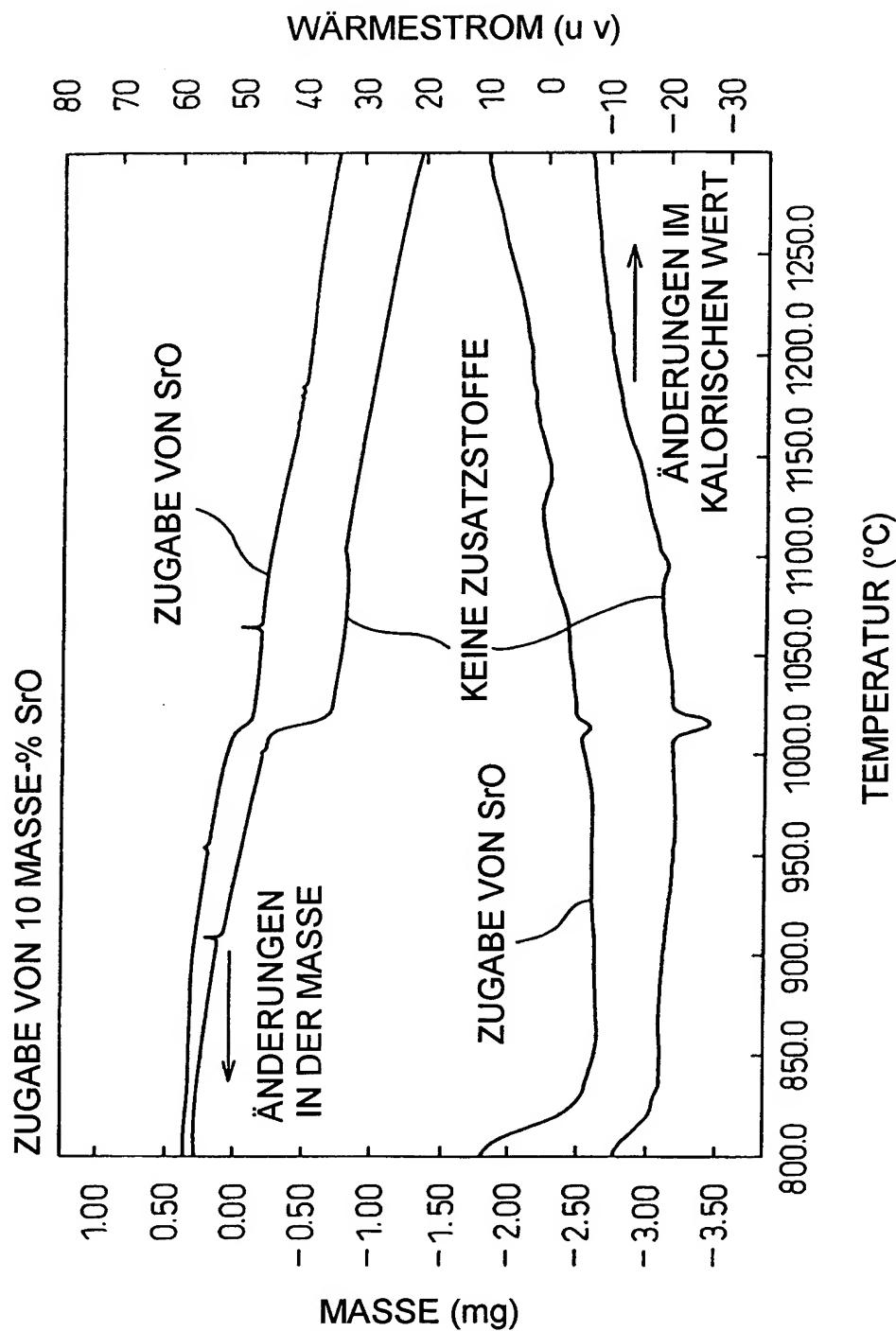


Fig. 25

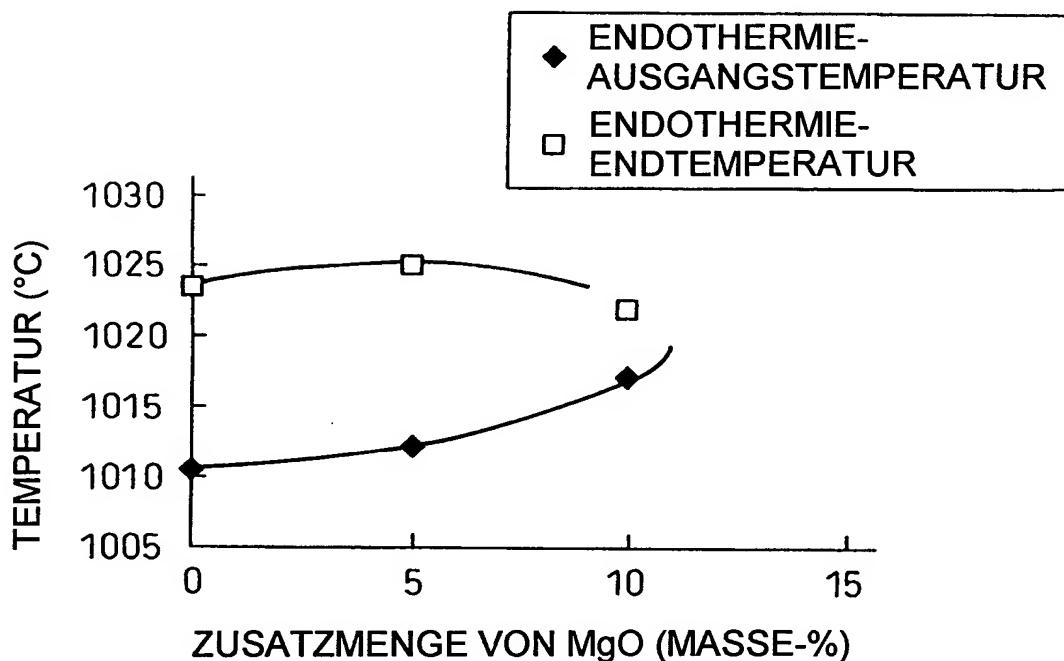


Fig. 26

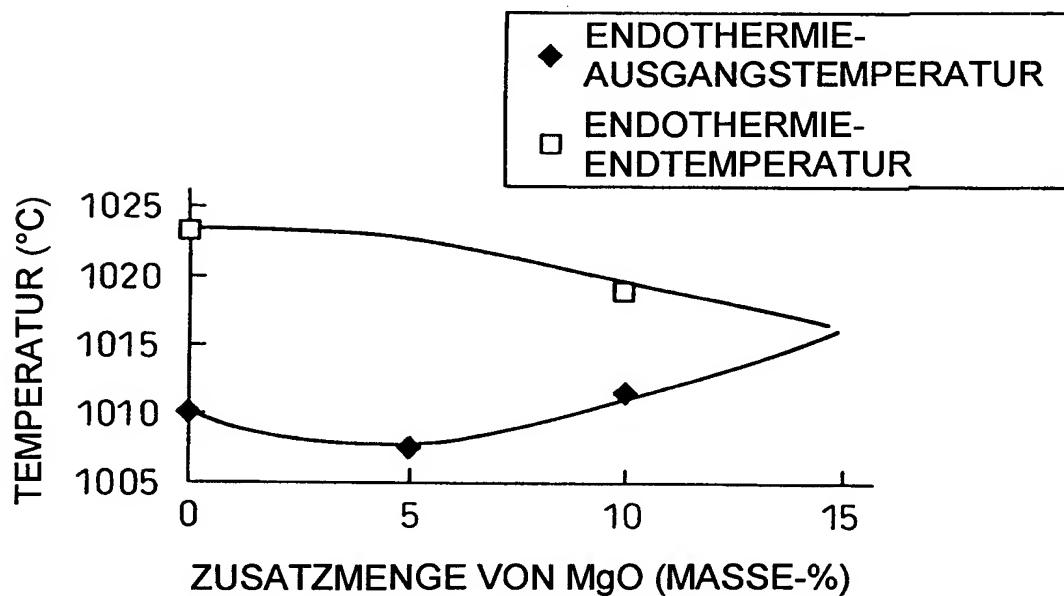


Fig.27

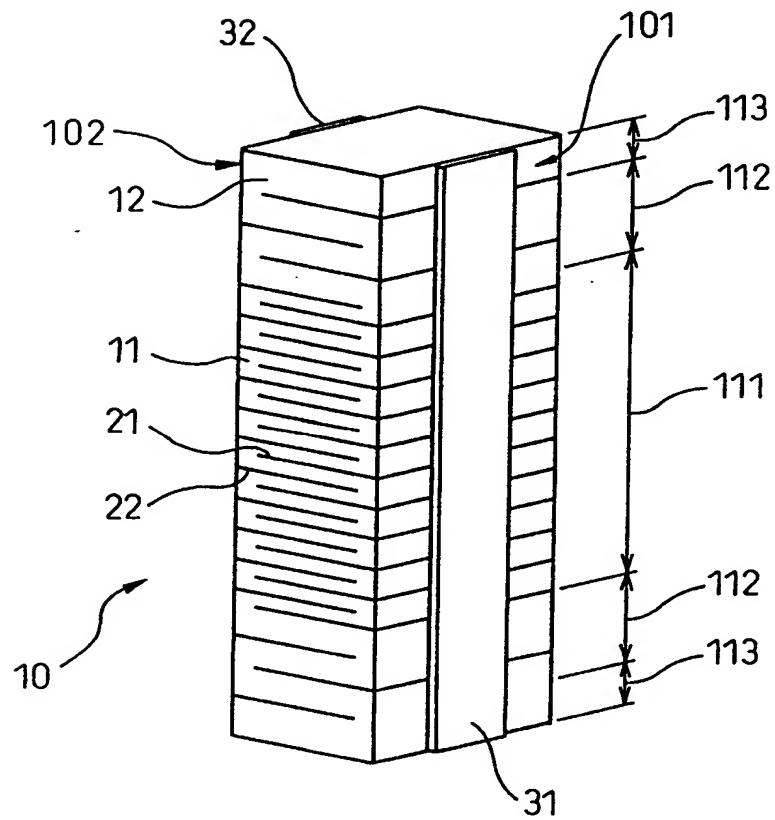
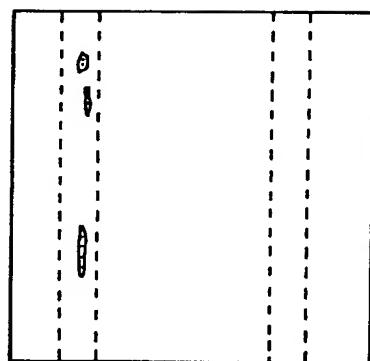
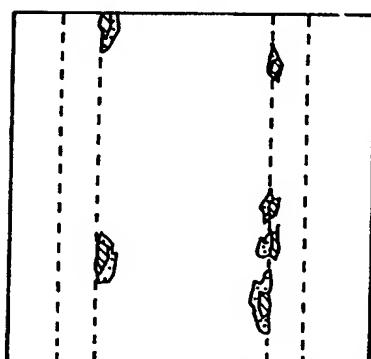


Fig. 28



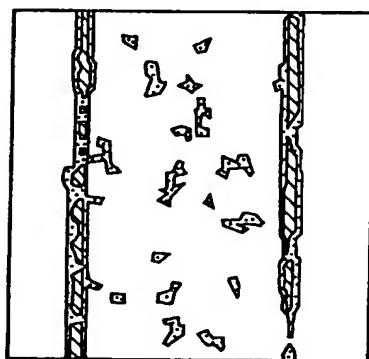
Mg-VERTEILUNG

Fig. 29



Ca-VERTEILUNG

Fig. 30



Cu-VERTEILUNG

Fig.31

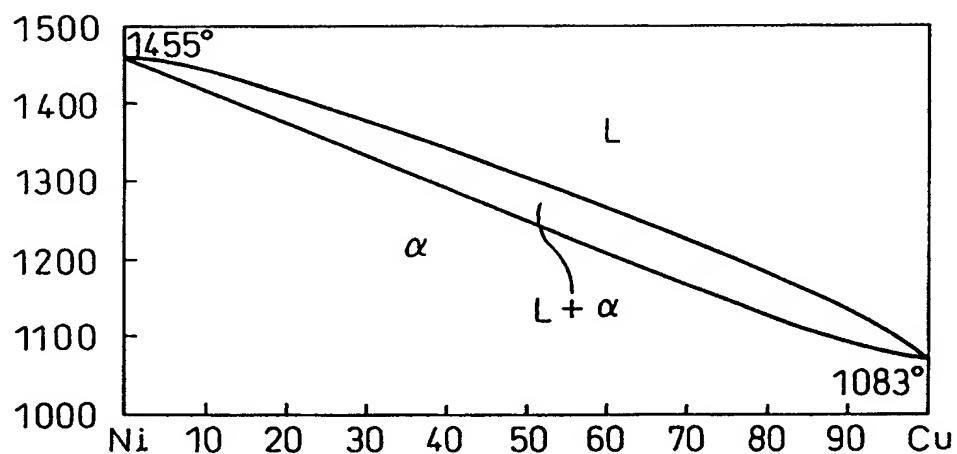


Fig.32

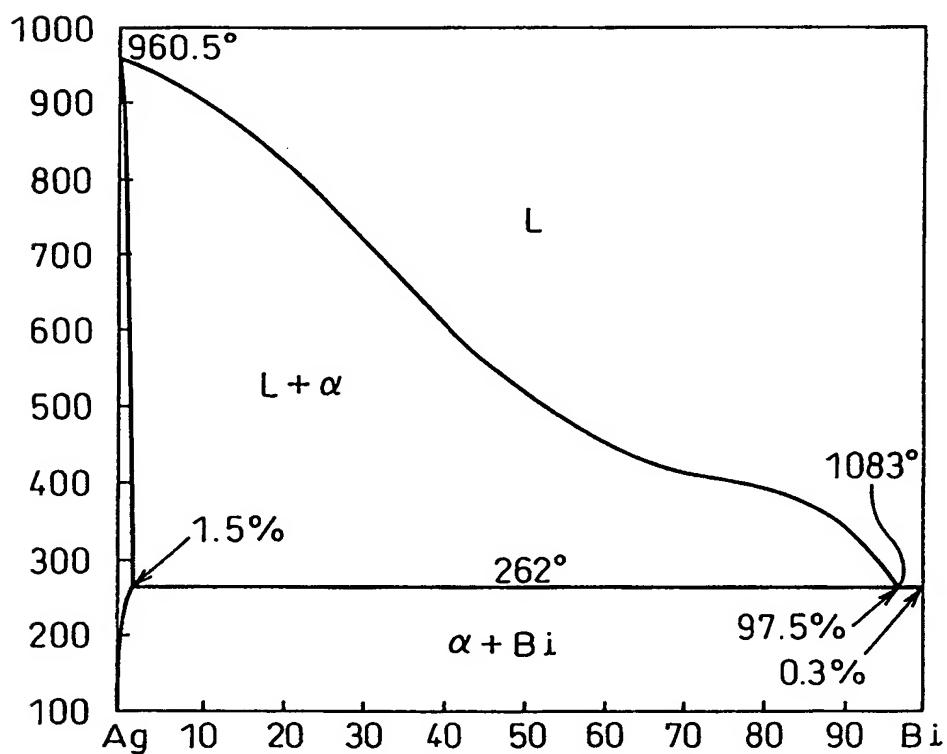


Fig.33

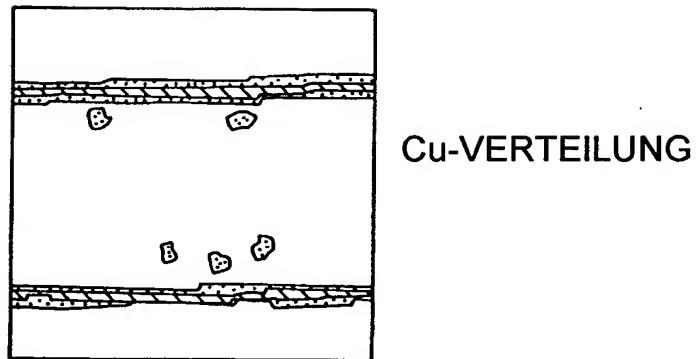


Fig.34

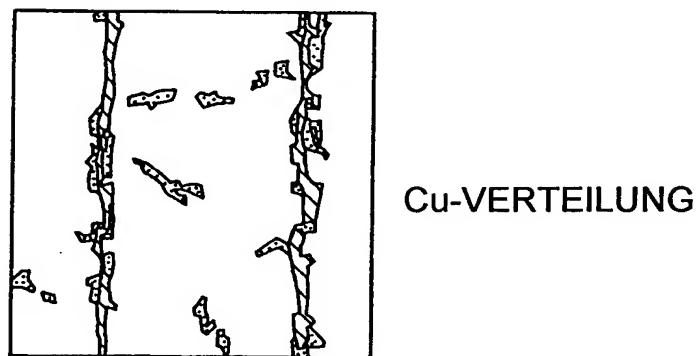


Fig.35

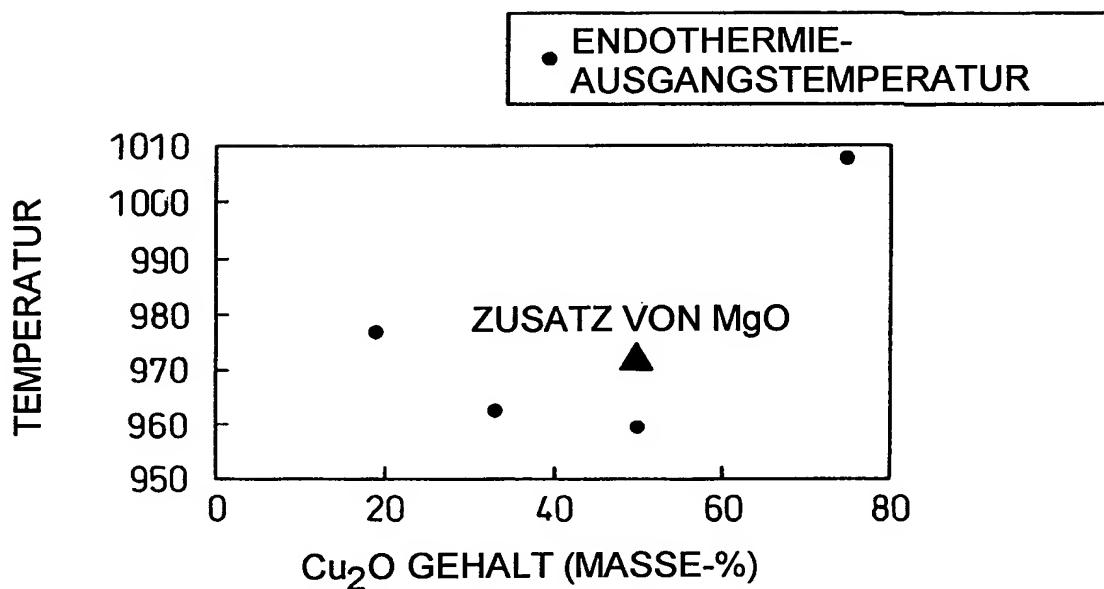


Fig. 36

